

# **Prozessnahes Qualitätsmanagement beim Lasersintern von Polyamid 12**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik  
der

Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Christoph Mielicki

aus

Wrocław (Breslau)

Gutachter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt

Tag der mündlichen Prüfung: 10.09.2014



## **Vorwort / Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2009 bis 2014 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Produkt Engineering am Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen der Universität Duisburg-Essen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Johannes Wortberg möchte ich ganz herzlich für die Betreuung der Arbeit danken. Seine wertvollen Anregungen und seine stete Unterstützung haben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ich bin sehr dankbar, dass ich die Chance zum Promotionsstudium am Lehrstuhl für Konstruktion und Kunststoffmaschinen bekommen habe und möchte mich ausdrücklich dafür und für das entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt möchte ich für die Übernahme des Korreferats ebenso herzlich danken.

Ich möchte mich weiterhin bei allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Instituts, den studentischen Hilfskräften sowie den Abschlussarbeitern, die an dieser Arbeit mitgewirkt haben, bedanken. Mein besonderer Dank gilt meinem langjährigen Bürokollegen Herrn Marius Janas für die wertvollen fachlichen Diskussionen und die Durchsicht meiner Arbeit. Herrn Oliver te Heesen möchte ich ebenfalls für die Durchsicht und die Anregungen meinen Dank aussprechen. Ich möchte mich weiterhin bei Herrn Burkhard Gronhoff, Herrn Yousef Hooshmand, Herrn Carl Philipp Schnettler, Herrn Matthias Schröder, Herrn Bastian Neubrech sowie Herrn Martin Höhenrieder herzlich für die Unterstützung bedanken. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Bourdon von der Hochschule Osnabrück bedanken. Durch ihn hat sich die Möglichkeit meiner Tätigkeit erst eröffnet.

Ich bedanke mich des Weiteren bei Herrn Andreas Wegner und Herrn Tobias Grimm für die Diskussionen und die Zusammenarbeit sowie für die Unterstützung bei den Verarbeitungsversuchen am Rapid Technology Center (RTC) des Lehrstuhls für Fertigungstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Mein Dank darüber hinaus geht an die wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Nanopartikel Prozesstechnik der Universität Duisburg-Essen insbesondere dem Lehrstuhlinhaber Herrn Prof. Dr. rer. nat. Markus Winterer, der mir wiederholt Zutritt zu seinem Labor und zum Rotationsrheometer gewährt hat. Seinen wissenschaftlichen Mitarbeitern Herrn Dr. rer. nat. Christian Notthoff sowie Frau Alice Sandmann möchte ich besonders herzlich danken.

Ich möchte mich weiterhin für die Förderung bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) bedanken.

Ferner danke ich folgenden Personen und Firmen für die Durchführung von Werkstoffcharakterisierungen, die Unterstützung mit labortechnischer Ausstattung sowie für die wertvollen Diskussionen:

Herrn Fabian Käser von der Fa. ACL Instruments AG (Kerzers, CH), Frau Dr. Maike Hermeling von der Fa. Sympatec GmbH (Clausthal-Zellerfeld), Herrn Torsten Remmler von der Fa. Malvern Instruments GmbH (Herrenberg), Frau Sabine Dohmen, Herrn Dr. Jürgen Schawe, Herrn Peter Bamfaste, Herrn Jürgen Keden von der Fa. Mettler Toledo GmbH (Gießen), Herrn Dr. Stefan Kütz von der Fa.

Shimadzu Deutschland GmbH (Langenfeld), Herrn Stefan Drechsler und Herrn Henrik Bremer von der Fa. Retsch GmbH (Haan), Herrn Dr. Joachim Sunder und Herrn Ilja Balagula von der Fa. Göttfert Werkstoff-Prüfmaschinen GmbH (Buchen/Odenwald).

Mein besonderer Dank gilt meiner Schwester Eva für die kritische Prüfung der Rechtschreibung und Grammatik. Ich danke ihr sehr für die Geduld und die Zeit, die sie hierfür aufgebracht hat. Des Weiteren danke ich meinen Eltern, die immer für mich da sind und mich zu jeder Zeit unterstützen und motivieren.

Abschließend danke ich ganz besonders meiner Frau Maswanee, die mir stets Rückhalt gegeben hat und gerade zum Schluss viel Geduld mit mir aufgebracht hat.

Osnabrück, im September 2014

## Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	X
Abstract .....	XI
1. Einleitung .....	1
1.1 Problemstellung .....	2
1.2 Zielsetzung und Lösungsweg .....	5
2. Stand der Forschung und Technik .....	7
2.1 Alterung von Polyamid beim Lasersintern .....	7
2.1.1 Veränderungen der Partikelform, -größe und -größenverteilung... 11	
2.1.2 Veränderungen der thermischen Eigenschaften .....	13
2.1.3 Veränderungen der rheologischen Eigenschaften .....	17
2.2 Thermorheologisches Verhalten .....	20
2.2.1 Thermorheologisch einfaches Verhalten .....	20
2.2.2 Thermorheologisch komplexes Verhalten .....	22
2.3 Prozessnahes Qualitätsmanagement.....	23
2.3.1 Streuungsreduktion von Prozess- und Bauteileigenschaften .....	25
2.3.2 Modellbasierte Qualitätsregelung und Modelle .....	28
2.3.3 Fazit: Qualitätssicherung/qualitätsgesicherte Fertigung .....	30
3. Alterungsursache und Konsequenzen .....	32
3.1 Oszillationsrheometrie .....	32
3.2 Chemilumineszenz .....	37
3.3 Konsequenzen für Prozess- und Bauteileigenschaften .....	40
3.4 Systematische Alterung.....	41
4. Untersuchungen zu Materialeigenschaftsveränderungen .....	42
4.1 Partikelform, -größe und -größenverteilung.....	42
4.2 Thermische Eigenschaften .....	47
4.2.1 Standard-Dynamische Differenz Kalorimetrie .....	47
4.2.2 Flash-Dynamische Differenz Kalorimetrie .....	52
4.3 Thermorheologische Untersuchungen .....	61
4.3.1 Schmelze-Volumenfließrate .....	61
4.3.2 Hochdruckkapillarviskosimetrie .....	65
5. Materialmodellbildung für thermorheologisch komplexes Verhalten .....	67

5.1	Modellierung des scherabhängigen Fließverhaltens .....	68
5.2	Modellierung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit.....	69
5.2.1	Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens .....	69
5.2.2	Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Strukturänderung .....	70
5.3	Materialmodell für thermorheologisch komplexes Verhalten .....	75
5.4	Modellanwendung und -güte .....	75
5.5	Modellgrenzen und Übertragbarkeit auf den Lasersinterprozess .....	81
6.	Modellbasierte Qualitätsregelung.....	88
6.1	Nutzung von Prozesswissen .....	88
6.2	Aufbau der modellbasierten Qualitätsregelung .....	89
6.3	Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung .....	92
6.4	Experimentelle Erprobung der Qualitätsregelung.....	96
7.	Zusammenfassung / Summary .....	102
8.	Fazit und Ausblick.....	108
9.	Anhang .....	110
9.1	Partikeleigenschaften.....	110
9.2	Thermische Eigenschaften.....	111
9.3	Rheologische Eigenschaften.....	111
9.4	Experimenteller Nachweis zum Additivitätsgesetzes .....	112
9.5	Mechanische Eigenschaften .....	113
10.	Literaturverzeichnis.....	114

## Verzeichnisse

### Abkürzungen

CAD	Computer Aided Design
CL	Chemilumineszenz
DBA	Dynamische Bildanalyse
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DM	Direct Manufacturing
E/P	Ethylen-Propylen-Copolymer
F-DSC	Flash-Differential Scanning Calorimetry
GA	Genetischer Algorithmus
GPC	Gel-Permeations-Chromatografie
HDPE	High Density Polyethylen
HKV	Hochdruck Kapillarviskosimetrie
LLDPE	Linear Low Density Polyethylen
LS	Lasersintern
MFI	Melt Flow Index
MFR	Schmelzemasse-Fließrate
MV	Mischungsverhältnis
MVR	Schmelzevolumen-Fließrate
PA	Polyamid
PA 66	Polyamid 66
PA 610	Polyamid 610
PA 11	Polyamid 11
PA 12	Polyamid 12
PB	Polybutadien
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Prozessparameter
PPK	Prozessparameterkombination
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
QFD	Quality Function Deployment
QM	Qualitätsmanagement
RM	Rapid Manufacturing
RP	Rapid Prototyping

S-DSC	Standard-Differential Scanning Calorimetry
SLS	Selektives Lasersintern
STVP	Statistische Versuchsplanung
TG	Thermogravimetrie
UHMWPE	Ultrahochmolekulares Polyethylen
ZTV	Zeit-Temperatur-Verschiebung

## Konstanten

$R$	[J/mol K]	Ideale Gaskonstante
$T_0$	[K]	Referenztemperatur

## Lateinische Formelzeichen

$A$	[h <sup>-1</sup> ]	prä-exponentieller Faktor
$A_P$	[mm <sup>2</sup> ]	Projektionsfläche
$a$	[-]	Exponent
$a_{SC}$	[-]	Strukturänderung-Verschiebungsfaktor
$a_{SC,UL}$	[-]	obere Grenze der Strukturänderung
$a_{SC,0}$	[-]	Anfangswert der Strukturänderung
$a_T$	[-]	Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor
$b_T$	[-]	Vertikaler Verschiebungsfaktor
$C_1$	[-]	erste Invariante der WLF-Gleichung
$C_2$	[K]	zweite Invariante der WLF-Gleichung
$c_P$	[kJ/kg K]	spezifische Wärmekapazität
$d_P$	[mm]	Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises
$d_{x,3}$	[μm]	Partikeldurchmesser
$E_0$	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie
$E_{0,SC}$	[kJ/mol]	Aktivierungsenergie der Strukturänderung
$E_{0,T}$	[kJ/mol]	Fließaktivierungsenergie
$E_A$	[J/mm <sup>2</sup> ]	Flächen-Energiedichte
$E_V$	[J/mm <sup>3</sup> ]	Volumen-Energiedichte
$f$	[Hz]	Frequenz
$G^*$	[Pa]	Komplexer Schubmodul
$G'$	[Pa]	Speichermodul
$G''$	[Pa]	Verlustmodul
$\Delta H$	[J], [J/g]	Enthalpieänderung



$h_{platte}$	[m]	Plattenabstand
$h_s$	[mm]	Scanabstand
$I_{CL}$	$[\Phi_e/s/mg]$	Intensität des Chemilumineszenz-Lichtes
$K$	[s]	Charakteristische Übergangszeit
$k$	[-]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$k_{0,SC}$	[1/s]	Strukturänderungsrate
$l_{Düse}$	[m]	Düsenlänge
$L_d$	[mm]	Schichtdicke
$M_d$	[Nm]	Drehmoment
$\bar{M}_N$	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmasse
$\bar{M}_{N,0}$	[g/mol]	Anfangs-Zahlenmittel der Molmasse
$\bar{M}_{N,t}$	[g/mol]	Zahlenmittel der Molmasse zur Zeit t
$\bar{M}_W$	[g/mol]	Gewichtsmittel der Molmasse
$m_C$	[-]	Viskositätsexponent
$m_{probe}$	[kg]	Probenmasse
$m^*$	[-]	Potenz
$N_{PP}$	[-]	Anzahl der Prozessparameter
$N_{PPE}$	[-]	Anzahl der Prozessparametereinstellwerte
$N_{PPK}$	[-]	Gesamtanzahl der Prozessparameterkombinationen
$n$	[-]	Gesamtpartikel-Anzahl
$\Delta p$	[Pa]	Druckdifferenz
$P_L$	[W]	Laserleistung
$\dot{Q}$	[W], [W/g]	Wärmestrom
$Q_3$	[%]	Verteilungssumme
$q_3^*$	[-]	Verteilungsdichte
$r_{Düse}$	[m]	Düsenradius
$r_{platte}$	[m]	Plattenradius
$r_{m,Partikel}$	[mm]	mittlerer Partikelradius
$r_{Partikel}$	[m]	Partikelradius
$SW_{PP}$	[-]	Schrittweite im Variationsbereich eines Prozessparameters
$t$	[s]	Zeit
$t_A$	[s]	Alterungszeit
$t_M$	[s]	Messzeit
$t_{VP}$	[s]	Verweilzeit des nicht versinterten Pulvers im Prozess

$t_S$	[s]	Sinterzeit
$t_{VB}$	[s]	Verweilzeit des Schmelzetemperaturmaximums bei Belichtung
$T_A$	[°C]	Alterungstemperatur
$T_B$	[°C]	Bauraum- bzw. Pulverbetttemperatur
$T_{eic}$	[°C]	extrapolierter Kristallisationsbeginn
$T_{eim}$	[°C]	extrapolierter Schmelzbeginn
$T_{efc}$	[°C]	extrapoliertes Kristallisationsende
$T_{efm}$	[°C]	extrapoliertes Schmelzende
$T_M$	[°C]	Messtemperatur
$T_P$	[°C]	Schmelzetemperatur im Prozess
$T_{P,max}$	[°C]	Obergrenze der Schmelzetemperatur im Prozess
$T_{pc}$	[°C]	Kristallisationstemperatur
$T_{pm}$	[°C]	Schmelztemperatur
$U_{EQPC}$	[mm]	Umfang des projektionsflächengleichen Kreises
$U_{real}$	[mm]	realer Umfang
$\dot{V}$	[cm <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom
$VB_{PP}$	[-]	Variationsbereich eines Prozessparameters
$v_s$	[m/s]	Scangeschwindigkeit
$X$	[m]	Radius des Sinterhalses
$x_{EQPC}$	[mm]	Partikelradius des flächengleichen Kreises
$x$	[μm]	Partikeldurchmesser

### Griechische Formelzeichen

$\beta_{abs}$	[-]	Absorptionskoeffizient
$\beta$	[K/min]	Kühl- bzw. Heizrate
$\gamma$	[N/m]	Oberflächenspannung
$\dot{\gamma}$	[1/s]	Schergeschwindigkeit
$\dot{\gamma}_{rep}$	[1/s]	Repräsentative Schergeschwindigkeit
$\delta$	[°]	Phasenwinkel
$\delta_L$	[mm]	Eindringtiefe des Lasers
$\eta$	[Pa s]	Scherviskosität
$\eta^*$	[Pa s]	Komplexe Viskosität
$\eta_0$	[Pa s]	Nullviskosität
$\eta_{rep}$	[Pa s]	Repräsentative Viskosität
$\eta_{Sint}$	[Pa s]	Sinterviskosität

$\kappa$	[-]	Absorptionsindex
$\lambda_L$	[ $\mu\text{m}$ ]	Wellenlänge der Laserstrahlung
$\rho$	[ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]	Dichte
$\tau$	[Pa]	Schubspannung
$\Phi_e$	[counts]	Lichtemission
$\psi_A$	[-]	Seitenverhältnis
$\psi_S$	[-]	Sphärizität
$\omega$	[rad/s]	Kreisfrequenz
$\Omega$	[1/s]	Winkelgeschwindigkeit

## Indizes

3	Mengenart Volumen
c	Kristallisation
C	Carreau
CL	Chemilumineszenz
h	heizen
k	kühlen
m	Schmelzen
ref	Referenz

## Kurzfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik zum prozessnahen Qualitätsmanagement dient der Kompensation von materialinduzierten Streuungen von Prozess- und Bauteileigenschaften als Grundlage zur qualitätsgesicherten Fertigung beim Lasersintern mit Polyamid 12. Streuungen, die in der Konsequenz merkbare Schwankungen der Bauteileigenschaften bewirken, werden in diesem Zusammenhang durch die starke Wechselwirkung zwischen Material und Prozess verursacht. Beim Lasersintern kommt es mit Bezug darauf insbesondere aufgrund der Prozessbedingungen zu Materialeigenschaftsveränderungen. Thermo-rheologische Untersuchungen an Polyamid 12 Kunststoffpulvern, die systematisch unter prozessnahen Bedingungen gealtert wurden, wiesen einen signifikanten Zusammenhang zwischen Eigenschaftsveränderungen und einem kombinierten Zeit- und Temperatureinfluss nach. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein Modell entwickelt, das die prozessbedingten Eigenschaftsveränderungen beschreibt. Das Modell wurde weiterhin unter Nutzung von Prozesswissen als Bestandteil einer modellbasierten Qualitätsregelung verwendet und die Wirkungsweise experimentell überprüft. Hierzu wurde auf einen Zusammenhang zwischen Prozesseigenschaften und Modellvorhersage zurückgegriffen und auf dieser Basis wurden Verarbeitungsgrenzen sowohl für den Prozess als auch für das verwendete Material definiert. Der Vergleich von Bauteileigenschaften für einen vorausgerechneten Prozesszustand innerhalb und außerhalb dieser Verarbeitungsgrenzen wurde abschließend zur Bewertung der modellbasierten Qualitätsregelung herangezogen. Ein eindeutiger Nachweis mit Bezug auf die Wirksamkeit der entwickelten Methodik konnte allerdings nicht zwingend erbracht werden. Im Wesentlichen wurde dieses Resultat auf Unterschiede zwischen Modellvoraussage und Experiment zurückgeführt, die mit der Inhomogenität der Aufschmelzcharakteristik sowie des Sinterprozesses einer Pulverschüttung aus Neu- und Altpulver im Zusammenhang stehen und damit das Eigenschaftsprofil sowie die Streuungen generativ gefertigter Bauteile mitbestimmen.

## Abstract

A process related quality management method for the compensation of Polyamide 12 (PA 12) induced process and part properties deviations is presented as a basic concept for a quality assured series laser sintering production. In this context, deviations are caused by a strong interaction between the material and the process leading to an undesired deviation of part properties. With regard to laser sintering, material property changes occur due to processing conditions. Thermorheological investigations of systematically under process related condition aged PA 12 powders revealed a significant dependence of property changes to a combined time and temperature effect. With respect to these findings, a model was derived that is able to describe these property changes. Moreover, the model was used under utilization of processing knowledge within a model based predictive quality control and verified experimentally based on a relationship between process properties and model prediction. In addition, this relationship was used to define a processing window for process and material properties. The validation of the model based predictive quality control was done by a comparison of part properties whereas parts were produced based on a predicted parameter setup that represented a processing state inside and outside of the defined processing window. However, a clear confirmation for the effectiveness of the model based quality assurance in this study could not be concluded. Mainly, this result was reduced to differences between model prediction and experiment, i.e. differences that are related to the inhomogeneity of the melting characteristic and the sintering process which hence control the properties profile of additively manufactured parts as well as its deviations.



## 1. Einleitung

Die Verarbeitung von teilkristallinen Thermoplasten zur Herstellung von Kunststoffbauteilen additiv und Schicht für Schicht bezeichnet man als Laser-Sintern (LS). Das Lasersintern wird den generativen Fertigungsverfahren (engl. Additive Manufacturing), die in der VDI-Richtlinie (VDI 3404) genormt sind, zugeordnet. Wesentliches Merkmal dieser Verfahren ist, dass Bauteile ohne den Einsatz formgebender Werkzeuge, wie es z.B. im Falle der Spritzgieß- oder Extrusionstechnik notwendig ist, generiert werden. Generative Fertigungsverfahren werden weiterhin hinsichtlich ihrer Anwendungsbereiche begrifflich unterschieden. So bezeichnet das Rapid Prototyping (RP) die Anwendung des Verfahrens spezifisch zur Herstellung von Versuchsteilen oder Prototypen, während das sogenannte Rapid Manufacturing (RM) bzw. Direct Manufacturing (DM) zur Herstellung von End- bzw. Serienprodukten angewendet wird.

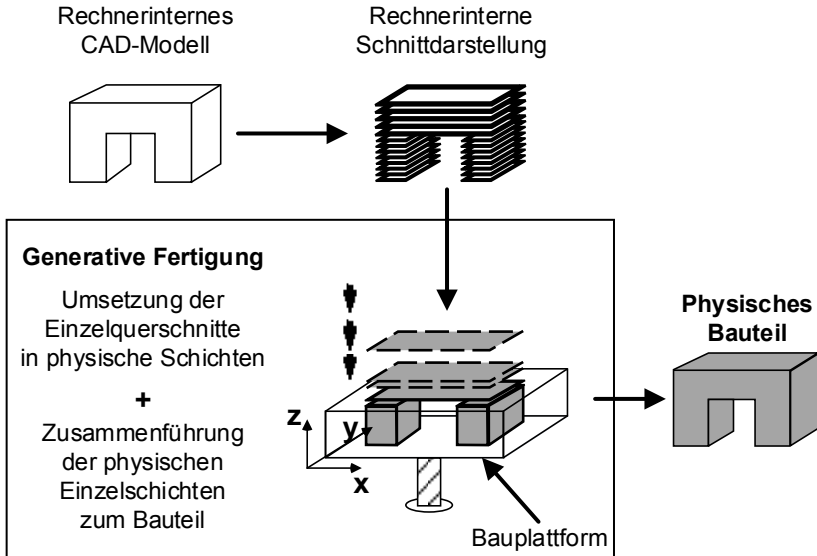
Bereits die Begriffe „Rapid“ sowie „Direct“ vermitteln die ökonomischen Ziele der Technologien. Im Vordergrund stehen die Reduktion der Entwicklungszeiten – um schneller mit einem Produkt auf dem Markt zu sein – und die damit einhergehende Kosteneffizienz mit der Zielsetzung, die Wertschöpfung durch eine Erweiterung des Produktportfolios durch personalisierte (individuelle), zusätzliche Produkte zu erhöhen. Breuninger [Br13] stellt beispielsweise heraus, dass die durchschnittliche Entwicklungszeit in der Automobilindustrie und somit die Zeit bis zu einem Modellwechsel in den letzten 35 Jahren von durchschnittlich zwölf auf vier Jahre gesunken ist. Die Forderung nach kürzeren Entwicklungszeiten leitet sich somit von der Tatsache ab, dass die Produktlebensdauer sinkt, also nach Breuninger [Br13] Produkte schneller veralten, bzw. schneller durch neue Modelle verdrängt werden. Blattmeier [Bl12] zitiert, dass der Absatz von Fahrzeugen und damit die Wertschöpfung durch zusätzliche Produktmodelle, d.h. durch eine gesteigerte Individualität der Produkte, erhöht werden konnte, da hierdurch in der Folge neue oder mehr Kunden angesprochen werden konnten. Lindemann [Li06] gibt zudem an, dass individualisierte Produkte die gleichen Anforderungen insbesondere hinsichtlich Produktqualität und Preis erfüllen müssen wie konventionell hergestellte. Blattmeier et al. [BTW10] fordern z.B., dass generative Fertigungsverfahren die gleichen Anforderungen bezüglich Maschinen- und Prozessfähigkeit sowie Prozessrobustheit, die auch an konventionelle Verfahren gestellt werden, erfüllen müssen. Ihr Nachweis bestimmt in der Konsequenz darüber, ob das Herstellungsverfahren eine ausreichende technologische Reife besitzt und sich demnach Maschine bzw. Produktionsmittel und Prozess für eine qualitätsgesicherte Serienfertigung von Endprodukten im Sinne eines „Rapid Manufacturing“ qualifizieren können.

Beim Lasersintern werden die Fähigkeit der Maschine und des Prozesses sowie dessen Robustheit als auch die Bauteilqualität maßgeblich durch die Wechselwirkungen zwischen Material und Prozess beeinflusst. Die wesentliche Herausforderung liegt über das notwendige Prozessverständnis hinausgehend in der Kenntnis und Beherrschbarkeit von prozessbedingten Eigenschaftsveränderungen der eingesetzten Materialien, welche bei Wiederverwendung zu ungewünschten Schwankungen von Prozess- und Bauteileigenschaften führen. Methoden des prozessnahen Qualitätsmanagements, wie die Analyse und modellhafte Beschreibung von prozessbedingten Materialeigenschaftsveränderungen, führen

zu einer verbesserten Prozessbeherrschbarkeit und -kontrolle und schaffen damit die Grundlage für eine qualitätsgesicherte Serienfertigung.

## 1.1 Problemstellung

Das zugrunde liegende Prinzip der Generativen Fertigung ist in (Abbildung 1.1) nach Gebhardt [Ge13] dargestellt.



**Abbildung 1.1: Prinzip der generativen Fertigung in Anlehnung an [Ge13]**

Ein rechnerisches CAD-Modell (vollständig geschlossenes 3D Volumenmodell) wird zur Generierung eines Bauteils zunächst in Schichten geschnitten. Das Schneiden in virtuelle Schichten, welche geometrische Informationen über die Schichtdicke und die Kontur enthalten, wird in diesem Zusammenhang auch als „slicen“ bezeichnet. Diese Schichten werden im Anschluss in einer generativen Fertigungsanlage in physische Schichten umgesetzt und die Einzelschichten zu einem physischen Bauteil zusammengeführt.

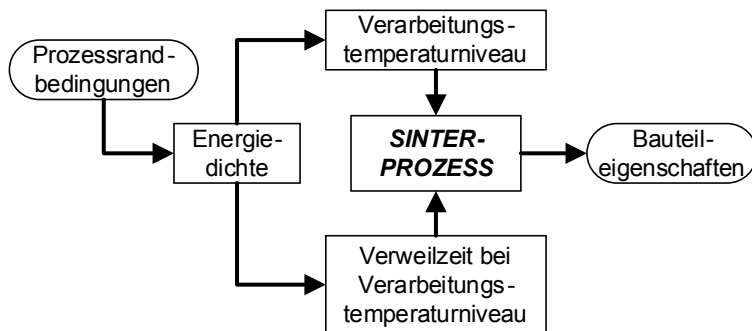
Der Verfahrensablauf ist dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt eine Schicht in der x-y-Ebene generiert wird. Im zweiten Schritt wird die Bauplattform um eine vorgegebene Schichtdicke abgesenkt und eine neue Pulverschicht, welche mit der vorhergehenden Schicht in z-Richtung verbunden bzw. gefügt wird, mithilfe eines Beschichtungssystems aufgebracht. Dieser Ablauf wird so lange wiederholt, bis das physische Bauteil vollständig generiert ist.

Das physikalisch-technologische Prinzip zur Erzeugung und zur Verbindung einer Schicht mit der vorhergehenden ist vom Aggregatzustand des Ausgangsmaterials abhängig. Beim Lasersintern verfügt der Kunststoff als pulverförmiges Ausgangsmaterial über einen festen Aggregatzustand. Das Generieren einer Schicht, d.h. das Aufschmelzen des Kunststoffpulvers und das Erzeugen einer Schmelze-schicht, wird durch den Energieeintrag des Lasers initiiert. Hierbei wird lediglich die zum



Überschreiten des Phasenübergangs, d.h. zum Überschreiten der Kristallit-schmelztemperatur, notwendige Energie entsprechend der modellhaften Vorstellung des quasi-isothermen Lasersintern hinzugeführt [SF+08]. Auf Basis dieser Modellvorstellung können Schmelze (flüssige Phase) und umgebendes Pulver (feste Phase) aufgrund gleicher Temperaturen nebeneinander vorliegen. Diese Phasengrenze bestimmt schließlich die Kontur des Bauteils. Die Prozessführung strebt daher das Ziel an, den Temperaturanstieg und die aufgrund der Laser-belichtung zwischen den Phasen entstehende Temperaturdifferenz zugunsten einer verbesserten Konturschärfe bzw. -genauigkeit (geringeren Oberflächenrauheit, verbesserter Maßhaltigkeit) des Bauteils zu minimieren. Dieses Ziel kann weitgehend dadurch erreicht werden, dass das Pulverbett bis nahe an die Kristallitschmelztemperatur des Kunststoffs erwärmt wird. Infolgedessen fällt abhängig von der Größe des Bauraums, des Bauteils und der Anzahl der Bauteile das das Bauteil umgebende Pulver als nicht versintertes (altes) Kunststoffpulver an. In neuen bzw. nachfolgenden Bauprozessen wird das nicht versinterte Pulver weitgehend als Mischung von altem zu neuem Pulver wiederverwendet; wobei das Mischungsverhältnis nach Gebhardt [Ge13] vom Grad der Schädigung des Altpulvers, die infolge der Pulverbetttemperatur thermisch bewirkt wird, abhängig ist. Die Mischung erfolgt daher im Wesentlichen mit dem Ziel, Materialkosten einzusparen.

Das Entstehen von kompakten Bauteilen, d.h. Bauteilen mit möglichst minimaler Porosität bzw. maximaler Dichte, ist des Weiteren vom Mechanismus des drucklosen Lasersinterprozesses (nachfolgend Sinterprozess) abhängig, der durch das Prozess- bzw. Verarbeitungstemperaturniveau und dessen Verweilzeit beeinflusst wird. Das Blockschaubild in Abbildung 1.2 stellt diese Zusammenhänge vereinfacht dar.



**Abbildung 1.2: Wechselwirkungen zw. Prozess und Bauteil beim Lasersintern**

Die aus den Prozessrandbedingungen resultierende Energiedichte (Abbildung 1.2) bestimmt sowohl über das Verarbeitungstemperaturniveau als auch über dessen Verweilzeit den Sinterprozess und folglich die Eigenschaften des Bauteils.

Als ein Mechanismus des Sinterprozesses wird u.a. bei Reichstein [Re82], Nöken [Nö97] oder Alscher [Al00a] die Theorie des viskoelastischen Fließens auf Basis eines Zweiteilchenmodells dargestellt. In der Modellvorstellung geht man davon aus, dass das Zusammenfließen von benachbarten Partikeln innerhalb einer Pulverschicht und die Entstehung einer Schmelzeschicht durch viskoses Fließen

beschrieben werden können. Dieser Mechanismus wird weiterhin von den Materialeigenschaften des eingesetzten Kunststoffpulvers dominiert. Entsprechend der Modellvorstellung sind die den Sinterprozess bestimmenden Materialeigenschaften bei gegebenem Partikeldurchmesser und gegebener Partikelform zum einen die Oberflächenspannung und zum anderen die Viskosität. Letztere Materialeigenschaft bestimmt den zeitlichen Verlauf des Sinterprozesses und wird in Korrelation zur Bauteilporosität bzw. -dichte gesetzt. Demnach führt eine geringere Viskosität aufgrund der höheren Beweglichkeit der Makromoleküle zu einer geringeren Porosität bzw. höheren Bauteildichte [Al00a] aufgrund der Tatsache, dass die höhere Beweglichkeit das Entstehen der Schmelzeschicht durch viskoses Fließen begünstigt. Die Materialeigenschaft Viskosität, welche von der räumlichen Ausdehnung (Länge) des Makromoleküls und dessen Verteilung abhängig ist, steht damit in einer Beziehung mit der Struktur des Polymeren bzw. Kunststoffs: nämlich der Beweglichkeit des Makromoleküls.

Die Eigenschaften des Kunststoffs werden durch seine Struktur sowie durch seine Molmassenverteilung bestimmt. Ein Mittelwert zur Charakterisierung der Molmassenverteilung ist das arithmetische Gewichtsmittel der Molmasse. Die Materialeigenschaft Viskosität kann dementsprechend mit der Struktureigenschaft Molmasse in eine Beziehung gestellt werden. Ein Kunststoff, der aus Makromolekülen geringerer Molmasse bzw. kürzeren Makromolekülen besteht, verfügt aufgrund einer höheren Beweglichkeit der Makromoleküle über eine geringere Viskosität.

Beim Lasersintern ist die Viskosität der Kunststoffschmelze vordergründig eine den Sinterprozess bestimmende Materialeigenschaft. Umgekehrt kann die Viskosität bzw. das Viskositätsniveau gezielt zugunsten einer optimierten Prozessführung und Bauteilqualität über Prozessrandbedingungen verändert werden. Materialeigenschaften und Kunststoff verarbeitender Prozess stehen somit in einer gegenseitigen Wechselwirkung, die schließlich die Bauteileigenschaften und damit die Bauteilqualität bestimmt. Wortberg [Wo96] beschreibt diesen Zusammenhang als Wechselwirkungsdreieck (Abbildung 1.3) und stellt die Notwendigkeit der Darstellung der möglichen Wechselwirkungen aufgrund der Komplexität der Kunststoff verarbeitenden Prozesse heraus mit dem Ziel, die Produktqualität nicht zu erprüfem, sondern im Sinne des Qualitätsmanagements zu planen und zu produzieren. Insbesondere die Qualität lasergesinterter Bauteile ist durch eine starke, gegenseitige Wechselwirkung zwischen Rohstoff und Verarbeitungsprozess gekennzeichnet. Das nicht versinterte Kunststoffpulver unterliegt einer verarbeitungs- bzw. prozessbedingten Alterung. Die Wiederverwendung dieses Pulvers in neuen bzw. nachfolgenden Verarbeitungsprozessen führt zu Prozessschwankungen, die sich auf die Bauteileigenschaften übertragen. Die Robustheit des Prozesses wird demnach durch den Rohstoff- bzw. Materialeinfluss der prozessbedingten Alterung gestört, was zu ungewünschten Schwankungen der Bauteileigenschaften führt. Die negativen Konsequenzen stellen sich wie folgt dar: Die Reproduzierbarkeit der Bauteileigenschaften und die qualitätsgesicherte Serienfertigung von Endprodukten können nicht sichergestellt werden.

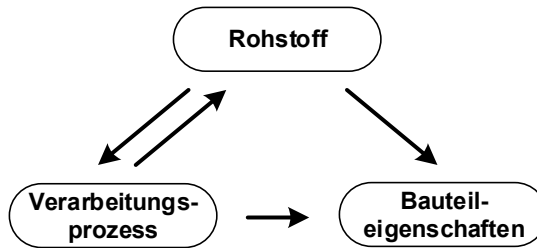


Abbildung 1.3: Wechselwirkungsdreieck nach [Wo96]

## 1.2 Zielsetzung und Lösungsweg

Das Ziel dieser Arbeit leitet sich aus der zuvor beschriebenen Problemstellung ab. Im Kern der Zielsetzung steht das Erlangen einer verbesserten Prozessbeherrschbarkeit und -kontrolle durch die Anwendung von Methoden des prozessnahen Qualitätsmanagements. Hierbei liegt der Fokus auf der Analyse von Streuungen und auf einer modellbasierten Qualitätsregelung. Diese Methoden haben den Zweck, Grundlagen für eine qualitätsgesicherte Fertigung bei generativen Fertigungsverfahren mit Kunststoffen zu erarbeiten. In diesem Zusammenhang wird ausschließlich der Prozess des Lasersinterns auf Basis des Kunststoffpulvers Polyamid 12 (PA 12) (PA2200, Fa. EOS GmbH) betrachtet.

Die Streuungsanalyse hat zum Ziel, die starke, gegenseitige Wechselwirkung zwischen dem Prozess und dem PA 12 Kunststoffpulver darzulegen. Die Wirkung des Prozesses wird in Bezug auf Materialeigenschaftsveränderungen des nicht versinterten Kunststoffpulvers untersucht. Wohingegen die Wirkung des Materials auf den Prozess unter Nutzung von Prozesswissen aufgezeigt wird. Zuerst erfolgen Untersuchungen zum Nachweis der Alterungsursache des Kunststoffpulvers. Das Kunststoffpulver wird weiterhin prozessnahen Bedingungen ausgesetzt, um systematisch gealterte Kunststoffpulver herzustellen. Im Fokus der weiteren Untersuchungen dieser systematisch gealterten Kunststoffpulver, die sich lediglich in Bezug auf den zeitlichen Einfluss der Alterung unterscheiden, stehen Eigenschaften, die auf die optische Eindringtiefe der Laserstrahlung, das sogenannte Prozessfenster für die Bauraumtemperatur, das quasi-isotherme Lasersintern sowie die Koaleszenz bzw. das Entstehen der Schmelzeschicht Einfluss nehmen. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse wird ein Materialmodell abgeleitet, das den Einfluss der prozessbedingten Eigenschaftsveränderung qualitativ und quantitativ für die den Prozess bestimmende Materialeigenschaft beschreibt. Das Materialmodell wird auf die Messdaten angewendet, die Modellgüte bestimmt sowie die Modellgrenzen und die Übertragbarkeit auf den Lasersinterprozess diskutiert. Die Überprüfung der Wirkung des Materials bzw. der Alterung auf den Prozess erfolgt unter Nutzung von Prozesswissen. Das Materialmodell wird des Weiteren innerhalb einer modellbasierten Qualitätsregelung mit dem Ziel eingesetzt, den Einfluss der Alterung auszuregulieren bzw. im Sinne einer qualitätsgesicherten Fertigung zu beherrschen. Hierzu werden Verarbeitungsgrenzen definiert und auf dieser Basis die Wirkungsweise der modellbasierten Qualitätsregelung abschließend experimentell überprüft.

Der Nachweis der Alterungsursache des Kunststoffpulvers erfolgt mithilfe der Oszillationsrheometrie sowie ergänzend mithilfe einer Chemilumineszenz-

Messung. Im Gegensatz zur Oszillationsrheometrie erlaubt die Chemilumineszenz die Untersuchung von Eigenschaftsveränderungen des Kunststoffpulvers in der Festphase und somit unter prozessnahen Bedingungen. Die Alterungsursache wird auf Basis der eigenschaftsverändernden Wirkung geschlussfolgert. Die Herstellung systematisch gealterter Kunststoffpulver erfolgt mithilfe eines Vakuumtrockenschanks. Die Prozessbedingungen, die zur Alterung von nicht versinterten Kunststoffpulvern führen, werden somit nachgebildet. Mithilfe der systematisch gealterten Kunststoffpulver erfolgen Untersuchungen zur Partikelgröße-, größenverteilung und -form, sowie zu den thermischen und thermorheologischen Eigenschaften. Zur Entwicklung des Materialmodells wird auf einen Zusammenhang zwischen Alterungstemperatur und -zeit und der Veränderung der thermorheologischen Eigenschaften zurückgegriffen. Die Bestimmung der Modellgüte erfolgt über einen Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Daten. Die Übertragbarkeit des Modells auf den Lasersinterprozess wird unter Nutzung von Prozesswissen insbesondere in Bezug auf die Modellvoraussage diskutiert. Zur Überprüfung der Wirkung der Alterung auf den Prozess wird ein Zusammenhang zwischen einer Prozesseigenschaft und der Modellvoraussage genutzt. Innerhalb der modellbasierten Qualitätsregelung werden verschiedene Regelungsstrategien, die eine Rückführung der Qualität auf Basis der Modellvoraussage erlauben, zur Kompensation des Einflusses der Alterung untersucht. Als eine Voraussetzung hierzu werden geeignete Verarbeitungsgrenzen für den Prozess sowie für das Material definiert. Zur experimentellen Überprüfung der modellbasierten Qualitätsregelung wird abschließend der Vergleich von Bauteileigenschaften für einen vorausberechneten Prozesszustand innerhalb und außerhalb der definierten Verarbeitungsgrenzen herangezogen.

## 2. Stand der Forschung und Technik

Der Fokus des Standes der Forschung und der Technik richtet sich zu Beginn auf die Alterungsursachen und -vorgänge, die mit dem Lasersinterprozess und dessen Randbedingungen in einen Zusammenhang gestellt werden können. Das Ziel dieser Betrachtung ist es, den Kenntnisstand über die Ursachen und Wirkungen der prozessbedingten Alterung auf die Veränderung der prozess- und qualitätsbestimmenden Materialeigenschaften, d.h. auf die Eigenschaften des Pulvers beschrieben durch Partikelform, -größe und -größenverteilung und die thermischen und rheologischen Eigenschaften, darzulegen. Im weiteren Kontext wird der Begriff der Thermorheologie geklärt und der Einfluss der Alterung als Konsequenz für das thermorheologische Verhalten eingeordnet. Das Kapitel zum prozessnahen Qualitätsmanagement schließt den Stand der Forschung und der Technik ab, indem es den Einfluss des Materials sowie die Wechselwirkungen zwischen Material, Prozess und Bauteil in einen Zusammenhang mit einer modellbasierten Qualitätsregelung sowie einer qualitätsgesicherten Fertigung bringt.

### 2.1 Alterung von Polyamid beim Lasersintern

Nach DIN 50035:2012-09 ist die Alterung als die Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge definiert.

Beide – sowohl die chemischen als auch die physikalischen Alterungsvorgänge bei Kunststoffen – sind grundsätzlich nach inneren und äußeren Alterungsursachen zu unterscheiden. Jedoch können physikalische Alterungsvorgänge unter bestimmten Bedingungen auch reversibel sein. Die Wirkung der Alterung tritt schließlich durch eine z.B. messbare Veränderung der mechanischen, rheologischen, elektrischen oder optischen Eigenschaften in Erscheinung.

Eine Alterungsursache, die in der genannten Norm angegeben wird, ist beispielsweise eine unvollständige Polykondensation. Entsprechend dieser Norm stellt sie eine aufgrund von thermodynamisch instabilen Zuständen des Materials innere Alterungsursache dar, die zu einem chemischen Alterungsvorgang führt. Die Polykondensation verläuft in Bezug auf dieses Beispiel unter Veränderung der Molekülgröße durch eine fortschreitende Nachpolykondensation (nachfolgend Nachkondensation). Chemische Alterungsvorgänge, wie die Nachkondensation, können weiterhin durch Energiezufuhr in Form von Wärme initiiert und begünstigt werden. Wärmezufuhr kann in Anlehnung an die Norm im Weiteren zu einer Veränderung des Gefüges führen, welche z.B. als Nachkristallisation einem physikalischen Alterungsvorgang entspricht. Die Alterung eines Kunststoffs durch Nachkondensation kann demzufolge durch eine Kombination aus inneren und äußeren Alterungsursachen, bei denen sich chemische und physikalische Alterungsvorgänge überlagern, erfolgen.

Definitionsgemäß ist Alterung ein Vorgang, der von der Zeit abhängig ist. Der Einfluss der Zeit bestimmt daher maßgeblich die Stärke der Veränderung, wie z.B. den Fortschritt der Nachkondensation oder Nachkristallisation des Kunststoffs. Die Geschwindigkeit dieser Veränderung wird darüber hinaus stark von der Temperatur beeinflusst. Chemische und physikalische Alterungsvorgänge weisen demnach gleichermaßen eine Abhängigkeit von der Zeit sowie von der Temperatur auf.

Beim reflektierten Betrachten des Lasersinterprozesses müssen folgende Wechselwirkungen im Vordergrund stehen:

- Kenntnis der Alterungsursache und des -vorgangs,
- Kenntnis der Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Alterungsvorgangs,
- Kenntnis über die Wirkung der prozessbedingten Alterung von nicht versintertem Kunststoffpulver auf die den Sinterprozess bestimmenden Materialeigenschaften

und folgerichtig

- das Wissen über die daraus resultierenden Konsequenzen für die Prozess- und Bauteilqualität.

In Bezug auf die Alterungsursache spricht Gebhardt [Ge13] allgemein von einer thermischen Schädigung der Pulver bzw. vom Grad der Schädigung von Polyamidpulvern beim Lasersintern. In der Konsequenz erfolgt die Verarbeitungsempfehlung, solche Pulver ausschließlich als Pulvermischungen in neuen Bauprozessen zu verwenden. Um eine übermäßige Alterung des Pulvers zu verhindern, wird laut Breuninger [Br13] der Lasersinterprozess üblicherweise unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als äußere Alterungsursache wird die hohe Temperatur der Prozesskammer genannt, welche das Pulver altern lässt. Weiterhin entspricht die Alterungsdauer der Verweildauer im Bauraum. Bei der Wiederverwendung von Altpulvern wird daher auch bei Breuninger der Einsatz von Pulvermischungen empfohlen, deren Qualität mit Bauteileigenschaften, wie z.B. Oberflächendefekten, Bauteildichte und mechanischen Eigenschaften in Zusammenhang gebracht wird. Gibson et al. [GRS10] stellen heraus, dass der prozessbedingte Einfluss der hohen Pulverbetttemperatur beim PA 12 zu einer Änderung des Molekulargewichts bzw. Molmasse führt. Hinsichtlich der Feststellung zur Veränderung der Molmasse von PA 12 Altpulvern stützen sich Gibson et al. auf die Arbeit von Zarringhalam et al. [ZH+06], die die Erhöhung des Molekulargewichts mithilfe von gelpermeationschromatografischen (GPC-) Messungen für ein PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH) bestimmten und auf eine Nachkondensation in der Festphase zurückführten. Die GPC ist eine Relativmethode und auch bekannt als Größenausschluss-chromatografie, bei der Makromoleküle unterschiedlicher Molmasse in einer Trennsäule mithilfe eines makroporösem Gels hinsichtlich ihrer Größe fraktioniert werden [LGN10, KMN14, Ma07].

Der prozessbedingte Effekt der Nachkondensation wurde von Seul [Se04] ebenfalls für zwei PA 12 Typen (DuraForm, Fa. 3D-Systems, Vestosint, Fa. Evonik ehemals Degussa) mithilfe der GPC nachgewiesen und zusätzlich durch die chemische Analyse der Endgruppen bestätigt. Die Endgruppenanalyse ist im Vergleich zur GPC eine Äquivalentmethode, bei der durch Titration auf die Anzahl der im Makromolekül vorhandenen funktionellen Gruppen geschlossen werden kann [LGN10].

Seul verglich in seiner Arbeit Neupulver, nach einem Bauprozess aus dem Pulverbett entnommene Pulver und Altpulver. Seul bezeichnete als Altpulver ein Pulver, das nicht mehr mit Neupulver aufgefrischt werden kann und für den Lasersinterprozess demnach ungeeignet ist. Seul ermittelte eine im Vergleich zum Neupulver drastische Erhöhung der Molmasse im Altpulver. Haworth et al.

[HH+13a] kamen ebenfalls für das PA2200 über GPC-Messung zu dem Ergebnis, dass es im Lasersinterprozess unter Stickstoffatmosphäre und der hohen Pulverbetttemperatur von ungefähr 170°C zu einer Polykondensationsreaktion bzw. nach Haworth et al. zu einem Kettenwachstum des nicht versinterten PA 12 Pulvers kommt. Für PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH) ermittelten auch Pham et al. [PDY08] auf Basis von GPC-Messungen einen signifikanten Anstieg der Molmasse von gealterten Pulvern, welche für diese Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen von 100 bis 180°C für Dauern von 10 bis 200 h unter stickstoffreicher Atmosphäre konditioniert wurden. Auf Basis der Ergebnisse wurde das Fazit gezogen, dass eine höhere Temperatur zu einer schnelleren Alterung führt.

Für Polyamid 11 (PA 11) und 12 geben Ehrenstein und Pongratz [EP07] im Allgemeinen an, dass es bei extrem trocknen Formmassen und längeren Verweilzeiten in Maschinen zu einem Molmassenaufbau kommt. Von Bottenbruch und Alewelt [BA98] empfehlen weiterhin z.B. für die Extrusionsverarbeitung die Nachkondensation von PA 12 in der Festphase bei Temperaturen von 140 bis 160°C zur Erhöhung der Molmasse. Schulz und Fakirov [SF90] stellen heraus, dass die Nachkondensation in der Festphase gezielt zur Erhöhung der Molmasse eingesetzt wird. Rulkens und Koning [RK12] empfehlen ebenfalls für PA12 die Nachkondensation in der Festphase bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur (140-160°C) in Vakuum oder unter Stickstoffatmosphäre.

Nachkondensation findet weiterhin nach Schulz und Fakirov sowohl in der Festphase als auch in der Schmelze statt. Der Mechanismus und die Geschwindigkeit der Nachkondensation unterscheiden sich nach Schulz und Fakirov nicht vom normalen Kettenwachstum, da angenommen werden kann, dass die Reaktivität aller funktionalen Gruppen unverändert bleibt. Sie stellen u.a. drei Einflussgrößen heraus, die die Nachkondensation und deren Geschwindigkeit in der Festphase kontrollieren:

- Temperatur und Zeit der Nachkondensation,
- Kristallinität des Ausgangspolymers.

Die Temperatur stellt zunächst eine ausreichend hohe Beweglichkeit der funktionellen oder reaktiven Gruppen sicher. Die Nachkondensation in der Festphase findet nach Schulz und Fakirov im Temperaturbereich von Glasübergangs- bis Schmelztemperatur statt und führt nach einer vorgegebenen zeitlichen Dauer zu einer definierten Erhöhung der Molmasse. Die erschwerte Kettenbeweglichkeit in der Festphase bedingt im Vergleich zur Kondensation in der Schmelze längere Nachkondensationszeiten. Darüber hinaus beeinflusst die Kristallinität des Ausgangspolymers die Geschwindigkeit der Nachkondensation, da diese explizit in der amorphen Phase eines teilkristallinen Polymeren stattfindet. Begründet wird diese Annahme damit, dass reaktive Kettenenden (funktionelle Gruppen) ausschließlich außerhalb von kristallinen Bereichen existent sind. Papaspyrides und Vouyiouka [PV09] geben in diesem Zusammenhang an, dass die Beweglichkeit von funktionellen Gruppen zusätzlich von der Länge eines Kettenendes innerhalb der amorphen Phase abhängig ist.

Eine Betrachtung über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit einer thermisch induzierten Nachkondensation in der Festphase unter inerter Atmosphäre wurde beispielsweise von Griskey und Lee [GL66] für ein Polyamid 66 (PA 66) sowie von Chen et al. [CGB69] u.a. für PA 66 und ein Polyamid 610 (PA 610) angestellt.

Darüber hinaus verglichen Vouyiouka et al. [VP+05] verschiedene Modelle – basierend auf der Flory-Theorie sowie Potenzansätzen – zur Beschreibung der Nachkondensationskinetik von PA 66. Unter der Voraussetzung, dass Spaltprodukte entfernt werden, beschrieben Chen und Griskey drei Mechanismen, die die Geschwindigkeit der Nachkondensation unter inerten Bedingungen bestimmen:

- chemische Reaktion,
- Diffusion des Spaltprodukts in die Festphase des Polymeren,
- Diffusion des Spaltprodukts von der Oberfläche des Polymeren in die inerte Umgebung des Reaktors.

Chen und Griskey stellten anhand von Untersuchung des Zahlenmittels der Molmasse  $\bar{M}_n$  fest, dass die Nachkondensation nicht durch Diffusion des Spaltprodukts, sondern durch eine chemische Reaktion, bei der sich zwei Makromoleküle gleichen monomeren Aufbaus zu einem längeren kombinieren (Kettenwachstum), bestimmt wird. Diese Untersuchungen wurden in einem Temperaturbereich von 120 bis 180°C durchgeführt. Sie gaben zur Berechnung der Geschwindigkeit bzw. der Rate der Nachkondensation, die auf Basis der zeitlichen Molmassenänderung  $\bar{M}_{n,0}/\bar{M}_{n,t}$  ermittelt wurde, folgendes Potenzgesetz an

$$K(t) = k' \cdot t^{m^*} \quad \text{Gl. 2-1}$$

und berücksichtigten die Temperaturabhängigkeit dieses Prozesses mithilfe der Arrhenius Gleichung

$$k' = A \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 2-2}$$

mit  $A [h^{-1}]$  prä-exponentieller Faktor ( $m^* = -1/2$  für PA 66 und  $m^* = -1$  für PA 610),  $E_0 [kJ/mol]$  Aktivierungsenergie,  $R [kJ/mol \cdot K]$  ideale Gaskonstante,  $T [K]$  absolute Temperatur.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass nicht versinterte PA 12 Pulver einem chemischen Alterungsvorgang unterliegen, der zu einer Erhöhung der Molmasse infolge einer Nachkondensation in der Festphase führt. Dieser Alterungsvorgang findet unter inerter Atmosphäre statt und wird durch die Pulverbetttemperatur, die sich als äußere Alterungsursache herausstellt, initiiert. Die Pulverbetttemperatur und die Dauer des Bauprozesses bzw. die Anzahl, mit der das Pulver wiederholt verarbeitet wurde, bestimmen schließlich die Geschwindigkeit und den Fortschritt der Nachkondensation bzw. des Molmassenaufbaus. In Bezug auf die Kenntnis über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Alterungsvorgangs ist nach bisherigem Kenntnisstand davon auszugehen, dass die Zusammenhänge, die für PA 66 und PA 610 von Chen und Griskey ermittelt wurden, weitestgehend auf den Nachkondensationsprozess von PA 12 übertragbar sind.

Die Wirkung der prozessbedingten Alterung von nicht versintertem Kunststoffpulver auf die den Sinterprozess bestimmenden Materialeigenschaften wird nachfolgend zusammengefasst.



### 2.1.1 Veränderungen der Partikelform, -größe und -größenverteilung

Im Wesentlichen bestimmen die Anforderungen an das Bauteil die erforderliche Schichtdicke im Lasersinterprozess und damit die zulässige Partikelgröße. Aus der Forderung bezüglich der zulässigen Partikelgröße leitet sich der notwendige Herstellungsprozess für das Kunststoffpulver ab. Nach Gebhardt [Ge13] sind heute Schichtdicken im Minimum von 0,016 mm herstellbar. Die Eigenschaften des Kunststoffpulvers, d.h. die Partikelform, -größe und -größenverteilung, die Fließfähigkeit des Pulvers als Schüttgut sowie die Schütt- oder Packungsdichte resultieren direkt aus der Vorgabe für die erforderliche Schichtdicke. Die Partikelform, -größe und -größenverteilung beeinflussen maßgeblich sowohl die Fließfähigkeit des Pulvers als auch dessen Schüttdichte und hierdurch die Absorption und -tiefe der einwirkenden Laserleistung, den in der Folge ablaufenden Sinterprozess (thermische und stoffliche Homogenität der Schmelzeschicht) und schließlich die Dichte des Bauteils und dessen Eigenschaftsprofil.

Stieß [St09] beschreibt den Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und den aus dieser resultierenden Eigenschaften. Er gibt für eine abnehmende Partikelgröße die folgenden Tendenzen an:

- Zunahme der spezifischen Oberfläche,
- Zunahme der stofflichen Homogenität der Einzelpartikel,
- Änderung des Streuvermögens für Licht bzgl. Beugung, Reflexion und Absorption.

In Bezug auf die Fließfähigkeit des Schüttguts spielt insbesondere der Einfluss durch die Zunahme der spezifischen Oberfläche eine wichtige Rolle, da hierdurch Haftkräfte gegenüber Massenkräften in den Vordergrund treten und gleichermaßen die Neigung zur Agglomeration (zur Ausbildung eines Partikelverbands) wie auch die Festigkeit von Agglomeraten wächst. Des Weiteren steigt die Haftneigung der Partikel aneinander mit der Zunahme der elektrostatischen Aufladbarkeit. Die aufgrund elektrostatischer Kräfte bedingte Haftneigung kann sich bei isolierenden Materialien, wie Kunststoffen, hervorgerufen durch Reibung an sich relativ zueinander bewegenden bzw. fließenden Partikeln verstärken. Die Stärke dieser Haftneigung wird durch die van-der-Waals-Kräfte, die an benachbarten Partikeloberflächen wirken, beeinflusst und ist darüber hinaus von der Oberflächenrauheit abhängig. Schulze [Sc09b] gibt u.a. in diesem Bezug an, dass sich raue Partikel nicht so nahe kommen wie entsprechend große, glatte Partikel. Die Auswirkungen dieser Zusammenhänge sind schließlich in einer Verschlechterung des Fließverhaltens und in einer Zunahme der Porosität der Schüttung bzw. Abnahme der Schüttdichte erkennbar. Haftkräfte zwischen Partikeln werden parallel zur Partikelgröße auch von der Partikelform bestimmt. Unregelmäßigere Partikelformen führen nach Stieß in der Regel zu größeren Haftkräften und damit zu einer Verfestigung des Schüttguts. Keller [Ke99] gibt an, dass die Verwendung kugelförmiger Partikel vorteilhaft ist, da diese Partikel mithilfe des Partikelradius eindeutig gekennzeichnet werden können. Die Beschreibung des Fließverhaltens des Kunststoffpulvers reduziert sich demnach ausschließlich auf den Partikelradius und wird nicht durch eine Berücksichtigung von zusätzlichen Formfaktoren, wie z.B. der Sphärizität oder dem Aspektverhältnis, erschwert, welche auch von der Fähigkeit bzw. Genauigkeit der messtechnischen Bestimmung abhängig sind. In Bezug darauf gibt Nöken [Nö97] in Abhängigkeit von dem mittleren Partikelradius

$r_{m,Partikel}$  eines kugelförmigen Partikels an, dass der Absorptionskoeffizient  $\beta_{Abs}$  näherungsweise durch die Beziehung

$$\beta_{Abs} = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa}{\lambda_L} = \frac{1}{\delta_L} \equiv \frac{1}{2 \cdot r_{m,Partikel}} \quad \text{Gl. 2-3}$$

ausgedrückt werden kann. Der Absorptionskoeffizient  $\beta_{Abs}$  ist demnach von der Wellenlänge  $\lambda_L$  sowie dem Absorptionsindex  $\kappa$  abhängig, welcher von Nöken beim Lasersintern von Thermoplasten ungefähr mit einem Wert von 0,01 angegeben wird. Der Absorptionskoeffizient ist weiterhin umgekehrt proportional zur Eindringtiefe  $\delta_L$  und ist identisch mit dem reziproken Wert des mittleren Partikeldurchmessers. Ein kleinerer Partikeldurchmesser führt somit nach Gl. 2-3 zu einem höheren Absorptionskoeffizienten und einer geringeren Eindringtiefe. Nöken bezieht sich bei der modellhaften Betrachtung der Absorption der Laserstrahlung an einer Pulverschicht auf die Arbeit von Sun [Su91]. Nöken stellte für den Zusammenhang zwischen der Absorption und der Schüttdichte des Kunststoffpulvers heraus, dass der effektive Absorptionsgrad in Abhängigkeit von der Packungsform, d.h. in Abhängigkeit von einer kubischen und einer dichtesten Packung, lediglich um 1 Prozent variierte. Hierbei setzte Nöken voraus, dass die einfallende Laserstrahlung zu 100 Prozent in den Partikelzwischenräumen einer Pulverschüttung absorbiert wird. Folglich ist die Beurteilung der Absorption nach Nöken mithilfe der Gl. 2-3 in erster Näherung hinreichend.

Eine Packung in Form einer kubischen oder dichtesten Packung bestehend aus sphärischen Partikeln mit identischen Durchmessern stellt eine Idealisierung hinsichtlich der Pulverschüttung dar. Reale Partikelschüttungen werden durch eine spezifische Verteilungsdichte, die durch ihre Form (breit oder eng) und Modalität (z.B. mono- oder bimodal) die Schüttdichte und somit den Absorptionsgrad bzw. die optische Eindringtiefe der Laserstrahlung bestimmt, gekennzeichnet. Unter der Annahme eines freifließenden, kohäsionslosen Schüttguts, d.h. eines, bei dem keine Haftkräfte auftreten, bedingt nach Stieß [St09] im Allgemeinen eine breite Verteilungsdichte eine höhere Schüttdichte bzw. geringere Porosität, da kleinere Partikel die Möglichkeit haben, vorhandene Lücken zwischen den großen Partikeln zu besetzen. Darüber hinaus nimmt die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln zu, sodass sich nach Alscher [Al00a] Partikel schneller oder bei niedrigeren Temperaturen verbinden.

Die Wirkung der prozessbedingten Alterung von Kunststoffpulvern auf die Veränderung von Partikelform, -größe und -größenverteilung wurde von Seul [Se04] für die bereits in Kapitel 2.1 genannten PA 12-Typen und von Sauer [Sa05] für PA 12 (DuraForm PA, Fa. DTM Corporation) untersucht. Seul [Se04] stellte anhand von Verteilungsdichtekurven fest, dass das Pulver aus dem das Bauteil umgebenden Pulverbett bereits nach einem Bauprozess Agglomerations- bzw. Sintererscheinungen zwischen einzelnen Partikeln im Vergleich zum Neupulver aufwies, obwohl es nicht durch den Laserstrahl belichtet wurde. Die durch die thermische Belastung des Pulvers hervorgerufene Agglomeration zeigte sich zusätzlich in einer veränderten Verteilungssummenkurve. Der Agglomerations-effekt wurde mit der Abnahme der Partikelgrößen kleiner als 10  $\mu\text{m}$  und der gleichzeitigen Zunahme der Partikelgrößen größer als 100  $\mu\text{m}$  zurückgeführt. Mit der Zunahme des Anteils an größeren Partikeln wird nach Seul die Gefahr (abhängig von der Schichtdicke) der Riefenbildung oder des Verschiebens dünner

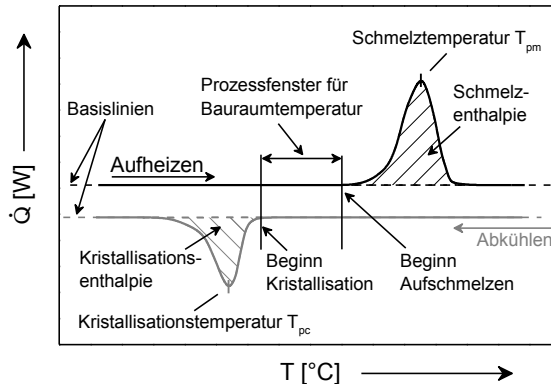
Bauteilschichten (Schmelzefilme) durch das Verhaken dieser Partikel bestehen. Sauer [Sa05] schlussfolgert, dass die wiederholte Verwendung des Kunststoffpulvers zu einer Alterung führte, die eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung hin zu größeren Partikeln bedingte. Für das DuraForm PA stellte Sauer weiterhin fest, dass der Anteil an kleinen Partikeln ( $< 5,2\mu\text{m}$ ) um 1,1% abnahm und der Anteil an großen Partikeln ( $> 72,0\mu\text{m}$ ) bei mehrfach benutztem Pulver aus dem Bauraum um 4,6% zunahm. Durch die wiederholte Verwendung des Pulvers kam es nach Sauer in der Konsequenz zu größeren Maßabweichungen vom Sollmaß (verstärkter Verzug der Bauteile) bei sonst gleicher Prozessführung.

Rietzel [Ri11] führte Ofenlagerungsversuche an verschiedenen Kunststoffpulvern, u.a. einem PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH), durch und stellte Agglomerations- bzw. Sintereffekte fest. Er lagerte hierzu das Kunststoffpulver 30 und 180 Minuten lang im Ofen und untersuchte im Anschluss die Änderung der Partikeldurchmesser  $d_{x,3}$  für verschiedene Fraktionen des Schüttguts und der Konvexität in einem Temperaturbereich von 166 bis 180°C. Rietzel ermittelte für das PA2200 eine kritische Temperatur von 178°C, bei der es zu einer Vergrößerung der Primärpartikel und einer Verbreiterung der Verteilungsdichte kam. Die Betrachtung der Konvexität ergab, dass weiterhin ein Abfall der mittleren Konvexität erfolgte, wobei nach Rietzel lediglich ein Trend erkennbar war.

### 2.1.2 Veränderungen der thermischen Eigenschaften

Der quasi-isotherme Lasersinterprozess beruht auf der Modellvorstellung vom Zwei-Phasen-Mischgebiet, bei dem flüssige (Kunststoffschmelze) und feste (umgebendes Pulver) Phase nebeneinander vorliegen. Die durch diese Phasengrenze bedingte Bauteilkontur ist im Wesentlichen von den thermischen Eigenschaften des Kunststoffpulvers – wie der Schmelzenthalpie, der Breite des Schmelzbereichs und dem Abstand zwischen dem Beginn des Aufschmelzens und der Kristallisation – abhängig. Die für den Lasersinterprozess wesentlichen Anforderungen an die thermischen Eigenschaften des Kunststoffpulvers lassen sich mithilfe einer schematischen Wärmestromkurve veranschaulichen. Abbildung 2.1 zeigt das charakteristische Verhalten eines Kunststoffs (teilkristallinen Thermoplasten) beim Aufheizen und Abkühlen. Der Abstand zwischen dem Beginn des Aufschmelzens und dem der Kristallisation definiert das sogenannte Prozessfenster für die Bauraumtemperatur. Die Schmelzenthalpie sowie die Breite des Schmelzbereichs (Peakbreite des schraffierten Schmelzpeaks) bestimmen demgegenüber die Höhe der Phasengrenze. Demnach begünstigt sowohl ein großes Prozessfenster als auch eine große Schmelzenthalpie und eine geringe Schmelzpeakbreite die Wirksamkeit des quasi-isothermen Lasersinterprozesses. In der Folge entstehen Bauteile mit hoher Konturschärfe und geringem Verzug.

Die in Abbildung 2.1 dargestellten Wärmestromkurven resultieren aus einer Messung mithilfe der DSC (engl. Differential Scanning Calorimetry) bzw. DDK (Dynamische Differenz Kalorimetrie). Das zugrunde liegende Prinzip eines Differenz-Wärmestromkalorimeters beruht auf der Messung der zeitlichen Änderung der Wärmestromdifferenz  $d(\Delta Q)/dt$  zwischen einer Probe und einer Referenz, welche als Funktion der Temperatur oder der Zeit aufgetragen wird.



**Abbildung 2.1: Schematische Wärmestromkurven  
in Anlehnung an [DDR11]**

Die Änderung der differentiellen Heizleistung ist notwendig, um die beim Schmelzen in der Zeiteinheit von der Probe aufgenommene Wärmemenge zu kompensieren und somit stets die gleiche Temperatur zwischen Probe und Referenz zu gewährleisten. Die DSC-Methode arbeitet daher isotherm. Für die Wärmestromkalorimetrie gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{d(\Delta Q)}{dt} = c_p \cdot m_{\text{Probe}} \cdot \beta \quad \text{Gl. 2-4}$$

mit  $c_p$  [ $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$ ] spezifischer Wärmekapazität der Probe,  $m_{\text{Probe}}$  [ $\text{kg}$ ] Probenmasse und  $\beta$  [ $\text{K}/\text{min}$ ] Heiz- bzw. Kühlrate. Für größere Probenmassen als auch höhere Heizraten ist somit nach Gl. 2-4 eine höhere differentielle Heizleistung pro Zeiteinheit notwendig, um die Anforderung einer Temperaturgleichheit (Isothermie) während der Messung zwischen Probe und Referenz aufrechtzuerhalten.

Ein ideales Verhalten in Bezug auf die thermischen Eigenschaften des Kunststoffpulvers wurde von Alscher [Al00a] definiert. Dieses Verhalten zeichnet sich durch eine geringe Schmelzpeakbreite als auch durch eine hohe Schmelzenthalpie aus. Alscher stellte heraus, dass dadurch eine ausreichend hohe Barriere (Phasengrenze) zwischen fester und flüssiger Phase gewährleistet ist, die zu einer verbesserten Konturschärfe des Bauteils führt. Die Durchführbarkeit eines quasi-isothermen Prozesses wird weiterhin nach Alscher von der Größe des Prozessfensters sowie von den jeweiligen Peakbreiten der Phasenumwandlungen und deren Abhängigkeit von der Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit (Heiz- und Kühlrate) beeinflusst. In diesem Zusammenhang führte Alscher DSC-Messungen an PA 12 Proben mit Zahlenmitteln der Molmasse von 15.000 und 40.000 g/mol und bei Heizraten von bis zu 20 K/min durch und stellte fest, dass die Peakbreite des Schmelzpeaks mit steigender Molmasse und Heizrate zunahm. Dieses Ergebnis wurde auf die geringere Beweglichkeit des Polymeren infolge einer höheren Molmasse aber gleichem monomeren Aufbau zurückgeführt.

Seul [Se04] beschreibt die Wirkung der Nachkondensation auf die Veränderung der thermischen Eigenschaften des Kunststoffpulvers. Er führte DSC-Messungen an

PA 12 Pulvern (DuraForm) durch, wobei er die Proben im Wechsel zwei Aufheiz- und zwei Abkühlversuchen aussetzte. Seul ermittelte für eine Einwaage von 10 mg und Heiz- und Kühlraten von 20 K/min, dass die spezifische Schmelzenthalpie vom Altpulver im Vergleich zum Neupulver um 25 bis 30 J/g höher lag. Er stellte weiterhin eine Verschiebung der Schmelztemperatur um 3 K und der Kristallisationstemperatur um 2 K hin zu höheren Temperaturen im Vergleich zum Neupulver fest. Im zweiten Aufheizversuch reduzierte sich die Differenz bezüglich der spezifischen Enthalpie zwischen Alt- und Neupulver auf 7,6 J/g. Des Weiteren lagen die Schmelztemperaturen um etwa 11 K niedriger als im Vergleich zum ersten Aufheizen. Hierbei verringerte sich der Unterschied hinsichtlich der Schmelztemperatur zwischen Alt- und Neupulver auf 0,7 K, wohingegen der Unterschied in der Kristallisationstemperatur unverändert blieb.

In Ergänzung zu den Ergebnissen von Seul führten Drummer et al. [DK+10] DSC-Messungen zur Untersuchung der Materialalterung an nicht vorgetrocknetem PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH) durch. Die prozessbedingte Alterung des Kunststoffpulvers, d.h. die thermische Belastung während der Verarbeitung, wurde durch Lagerung im Ofen bei einer Temperatur von 170°C und Lagerzeiten von 0, 4 und 64 Stunden nachgebildet. Sie stellten dar, dass eine zunehmende Lagerzeit sowohl eine Erhöhung der Schmelz- und Kristallisationstemperatur als auch eine Verbreiterung des Schmelzpeaks zur Folge hatte. Die Veränderungen bezüglich der Schmelztemperatur und des Schmelzpeaks wurden auf eine thermisch bedingte Nachvernetzung oder Nachpolymerisation zurückgeführt, wohingegen die Veränderung der Kristallisationstemperatur mit einem überlagerten Kettenabbau begründet wurde. Des Weiteren wurde aus der Abnahme der Schmelzenthalpie auf eine Abnahme des Kristallisationsgrads infolge der längeren Lagerzeit geschlossen. In der Konsequenz hatte die zunehmende Alterung eine Verbreiterung des Prozessfensters für die Bauraumtemperatur zur Folge. Die Zunahme der Schmelztemperatur wurde weiterhin von Kühnlein et al. [KD+12] für ein PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH), welches im Ofen über eine Lagerungsdauer von bis zu 128h unter Stickstoffatmosphäre gealtert wurde, bestätigt und auf einen Nachkristallisationseffekt zurückgeführt. Für das gleiche PA12 wurde ebenfalls von Pham et al. [PDY08] eine Erhöhung der Schmelztemperatur von im Ofen unter stickstoffreicher Atmosphäre gelagerten Proben festgestellt.

Der vorliegende Ergebnisstand zeigt auf, dass die Wirkung der prozessbedingten Alterung auf die thermischen Eigenschaften des Kunststoffpulvers grundsätzlich erkennbar ist. Die Vergleichbarkeit dieser Ergebnisse ist allerdings stark von den Randbedingungen, wie der Molmasse (Alterung), der Heiz- und Kühlrate sowie der Einwaage, die der Messung zugrunde gelegt werden, abhängig. Die wesentlichen Einflussgrößen auf das Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten werden daher kurz diskutiert.

- Einflüsse auf die Schmelztemperatur sowie auf die Schmelzpeakbreite

Eine größere Molmasse führt nach Lechner et al. [LGN10] zu einer höheren Schmelztemperatur. Ursache hierfür ist die Anzahl der freien Kettenenden, die für verzweigte Polymere groß und für lineare Polymere mit großer Molmasse klein ist. Infolgedessen wird die Schmelztemperatur mit steigendem Verzweigungsgrad kleiner und mit zunehmender Molmasse größer. Weiterhin führt eine schmale Molmassenverteilung zu

einem schmalen Schmelzbereich, der durch größere und perfektere kristalline Strukturen als auch einen größeren Kristallisationsgrad gekennzeichnet ist.

Mit steigender Heizrate verschiebt sich nach Ehrenstein et al. [ERT03] die Schmelztemperatur zu höheren Temperaturen. Sie benennen in diesem Zusammenhang zwei Ursachen. Zum einen verschiebt die Umwandlung von metastabilen kristallinen Strukturen zu größeren und perfekteren Kristalliten die Schmelztemperatur zu höheren Temperaturen. Zum anderen führt der Effekt der thermischen Trägheit des Wärmestromkalorimeters mit zunehmender Heizrate ebenso zu einem Aufschmelzvorgang bei einer höheren Temperatur.

Illers [IL74] gibt hinsichtlich des Einflusses der Heizrate auf die Schmelztemperatur unterschiedliche Effekte, die sich überlagern, an. Die Schmelztemperatur wird mit zunehmender Heizrate durch Reorganisationsvorgänge von instabilen Kristallen zu größeren und besseren Kristalliten zunächst zu höheren Temperaturen verschoben. Eine weitere Zunahme der Heizrate vermindert diesen Effekt. Es kommt zu einer Abnahme der Schmelztemperatur, da der Probe weniger Zeit für Reorganisationsvorgänge zur Verfügung steht. Dieser Prozess wird darüber hinaus durch eine Erhöhung der Heizrate, d.h. auf eine Temperatur, ab welcher die thermische Trägheit des Wärmestromkalorimeters überwiegt, wieder umgekehrt, sodass es zu einer Zunahme der Schmelztemperatur kommt. Illers schlägt daher vor, die wahre (unverfälschte) Schmelztemperatur  $T_{pm}$ , die dem ursprünglichen kristallinen Zustand der Probe entspricht, aus der Extrapolation von  $T_{pm}$  für  $\sqrt{\beta} \rightarrow 0$  zu bestimmen.

Eine höhere Einwaagemenge verbreitert nach Ehrenstein et al. [ERT03] den Schmelzpeak und verschiebt die Schmelztemperatur zu höheren Temperaturen, ohne dass sich die Schmelzenthalpie ändert. Die Ursache ist auf die verzögerte Wärmeleitung zurückzuführen.

- Einflüsse auf die Kristallisationstemperatur sowie die Kristallisationspeakbreite

Nach Lechner et al. [LGN10] ist die Kristallisation generell ein Prozess, bei dem eine anfänglich ungeordnete Phase (amorphe Schmelze) in eine geordnete Phase infolge einer Molekularbewegung bzw. eines Platzwechselvorgangs übergeht. Dieser kinetische Vorgang erfolgt zuerst durch Keimbildung und im Anschluss durch Kristallwachstum. Die geringere freie Enthalpie der geordneten gegenüber der ungeordneten Phase stellt hierbei die thermodynamische Triebkraft dar. Allerdings wirken dieser Kraft die mit abnehmender Temperatur einhergehende Viskositätsniedrigung der Schmelze sowie das geringere freie Volumen entgegen, sodass der Transport der Polymerketten zu den Wachstumspunkten der Kristalle erschwert und schließlich das Wachstum beendet wird.

Eine größere Molmasse erschwert demnach aufgrund der geringeren Beweglichkeit der Makromoleküle das Entstehen von Kristallen größerer

Dicke und ruft in der Konsequenz eine niedrigere Kristallisations-temperatur hervor. Für die Art der Molmassenverteilung und den Zusammenhang zur Kristallisationspeakbreite gilt ebenso das oben dargelegte.

Nach Ehrenstein et al. [ERT03] verschieben hohe Kühlraten die gesamte Kristallisationskurve zu tieferen Temperaturen und bedingen einen geringeren Kristallisationsgrad.

Betrachtet man diese Einflussgrößen in Relevanz zum Lasersinterprozess, so ist festzustellen, dass die prozessbedingte Alterung (Molmassenaufbau) zu einer Zunahme der Schmelztemperatur führen muss, was bereits bestätigt wurde. Die Verbreiterung des Prozessfensters ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und demnach in diesem Zusammenhang zu bewerten. Der Effekt des Molmassenaufbaus wird in der Kombination mit einer langen Verweilzeit des Formteils nahe der Schmelztemperatur beim Auskühlen nach dem Bauprozess zu größeren Kristallen, einem größeren Kristallisationsgrad und in der Konsequenz zu einer erhöhten Steifigkeit und Festigkeit führen. Sauer [Sa05] ermittelte in diesem Zusammenhang beispielsweise, dass ein Altpulver (DuraForm PA) nach einer Wiederverwendung zuerst eine höhere Zugfestigkeit und dann mit weiterer Wiederverwendung eine Abnahme der Zugfestigkeit im Vergleich zum Neupulver aufwies; wobei er die Abnahme auf Schwindungseffekte zurückführte. Die Beurteilung des Einflusses der Heizrate auf die Verschiebung und/oder Verbreiterung der Schmelztemperatur setzt grundsätzlich die Kenntnis über den Temperaturanstieg im Pulverbett während der Laserbelichtung voraus. Erste Untersuchungen wurden hierzu von Wegner und Witt [WW12] durchgeführt, die den Temperaturanstieg mithilfe der Thermografie ermittelten und für verschiedene Kombinationen von Prozessparametern (Laserleistung, Scanabstand, Scangeschwindigkeit, Pulverbetttemperatur, Schichtdicke) Heizraten im Bereich von circa 2750 und 9250 K/s feststellten. Auf Basis der Ergebnisse schlussfolgerten sie des Weiteren, dass der Temperaturanstieg im Wesentlichen von der Laserleistung, dem Scanabstand und der Scangeschwindigkeit abhängig ist. Der Einfluss auf die Veränderung des Aufschmelzverhaltens (Schmelztemperatur, Schmelzpeakbreite) infolge von Heizraten in dieser Größenordnung ist bislang unbekannt.

### **2.1.3 Veränderungen der rheologischen Eigenschaften**

Im Lasersinterprozess bestimmt das Fließverhalten der Kunststoffschmelze maßgeblich die Entstehung der Schmelzeschicht und in der Folge das Eigenschaftsprofil des Bauteils. Die Viskosität wird in diesem Zusammenhang als Eigenschaft für das Fließverhalten in Korrelation zur Bauteilporosität bzw. -dichte gesetzt.

Eine einfache Messmethode zur Bestimmung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen stellt das Schmelzindexmessgerät dar (ISO 1133). Dieses Messgerät dient zur Ermittlung einer technologischen Kenngröße: nämlich der Schmelze-Massefließrate (MFR) in g/10min bzw. dem Schmelzindex MFI (Melt Flow Index) oder der Schmelze-Volumenfließrate MVR in cm<sup>3</sup>/10min. Zur Bestimmung dieser technologischen Kenngrößen wird eine Kunststoffschmelze bei konstanter Temperatur mithilfe eines gewichtsbelasteten Kolbens durch eine Düse gedrückt. Die Masse der Schmelze, die in einer festgelegten Zeit von 10 Minuten aus der Düse austritt, repräsentiert den MFR, wohingegen die Bestimmung des

austretenden Volumens der Schmelze anstelle der Masse den MVR liefert. Die durch die aufgelegte Masse resultierende konstante Druckdifferenz  $\Delta p$  [Pa] bestimmt entsprechend dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz das Schmelzevolumen  $dV$ , das durch eine Düse mit Radius  $r_{Düse}$  [m] und Länge  $l_{Düse}$  [m] pro Zeiteinheit  $dt$  strömt:

$$\frac{dV}{dT} = \dot{V} = \frac{\pi \cdot r_{Düse}^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot \eta \cdot l_{Düse}} \quad \text{Gl. 2-5}$$

bzw.

$$\eta = \frac{\pi \cdot r_{Düse}^4 \cdot \Delta p}{8 \cdot l_{Düse} \cdot \dot{V}} \quad \text{Gl. 2-6}$$

mit  $\eta$  [Pa · s] Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit.

Der Schmelzindex MFI stellt nach Menges [Me11b] die am meisten verbreitete Kenngröße zur Charakterisierung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen dar. Er wird weiterhin als typische Maßzahl für das Fließverhalten in fast allen Werkstoffdatenblättern angegeben und daher für vergleichende Messungen in der Qualitätskontrolle verwendet.

Der Nachteil der Schmelzindexmessung besteht grundsätzlich darin, dass sie als Einpunkt-Prüfmethode ausschließlich einen einzelnen Messpunkt der Viskositätskurve, d.h. einer Kurve, die das schergewindigkeitsabhängige Verhalten der Kunststoffschmelze charakterisiert, darstellt. Direkte Rückschlüsse auf das Verarbeitungsverhalten sind im Allgemeinen nicht möglich, da der MFI mit Bezug auf die Spritzgießverarbeitung meist unterhalb des verarbeitungstechnisch relevanten Bereichs bestimmt wird und nach Wortberg [Wo96] zu einer falschen Beurteilung beispielsweise des Verarbeitungsverhaltens zweier Kunststofftypen mit unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilung führt. Nach Pahl et al. [PGL95] ist die aus dem MVR berechnete Viskosität von Kunststoffschmelzen außerdem in der Regel höher als die wahre Viskosität. Die Ursache hierfür ist, dass die aus der Schmelzindexmessung berechnete Viskosität aufgrund der kurzen Düse hauptsächlich durch den elastischen Einlaufdruckverlust bestimmt wird. Die Verwendung dieser Viskositätswerte zur technologischen Auslegung von Kunststoff verarbeitenden Maschinen sowie zur Berechnung von Werkzeugen ist daher ohne vorherige Korrektur fehlerbehaftet. Darüber hinaus entzieht sich die Schmelzindexmessung einer nach Bagley [Ba57] vorgeschlagenen Korrektur dieses Einlaufdruckverlustes, da diese einen konstanten Volumenstrom und nicht eine konstante Druckdifferenz erfordert. In Bezug auf den Lasersinterprozess ist herauszustellen, dass die Verwendung von Viskositätsdaten in Form des MFR oder MVR zur Beurteilung der Verarbeitungseigenschaften von Kunststoffpulvern trotz der zuvor dargestellten Problematik zweckmäßig ist und nach Breuninger [Br13] indirekt eine verlässliche Aussage über die Qualität von Kunststoffpulvern, d.h. sowohl Neupulvern als auch Pulvermischungen, erlaubt. Breuninger stellt allerdings heraus, dass Dienstleister und Anwender von generativen Fertigungsverfahren die Schmelzindexmessung ausschließlich vereinzelt zur Qualitätskontrolle einsetzen, da nach Breuninger diese Prüfung lediglich stark vom Bediener abhängige Vergleichswerte aber keine realistisch vergleichbaren absoluten Werte liefert.

Die Verwendung der Schmelzindexmessung zur Bestimmung des Fließverhaltens ist für den Fall zulässig, für den vergleichende Messungen zur Beurteilung von



prozessbedingten Materialeigenschaftsveränderungen eingesetzt werden. Diese vergleichenden Messungen erlauben eine Aussage in Bezug auf die Verarbeitbarkeit des Materials, wenn sie in eine Korrelation zu zulässigen oder unzulässigen Bauteileigenschaften gestellt werden. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass eine größere Übereinstimmung zwischen der Schmelzindexmessung und dem Lasersinterprozess im Hinblick auf die resultierenden Scherdeformationsraten besteht und die Verwendung des MVR demnach zur Charakterisierung des Fließverhaltens zulässig ist. In Ergänzung hierzu korreliert der Schmelzindex nach Wortberg [Wo96] in vielen Fällen mit dem Gewichtsmittel der Molmasse des Kunststoffs. Er wird daher sowohl zur Kontrolle der Qualität von Kunststoffpulvern beim Lasersintern als auch zur Bestimmung der Veränderung der rheologischen Eigenschaften durch den Effekt der prozessbedingten Alterung (Nachkondensation) eingesetzt.

Pham et al. [PDY08] bildeten den Effekt der prozessbedingten Alterung eines PA12 (PA2200) Kunststoffpulvers mithilfe von Lagerungsversuchen im Ofen bei Temperaturen von 100 bis 180°C unter stickstoffreicher Atmosphäre für bis zu 200 Stunden nach und untersuchten die Veränderung der rheologischen Eigenschaften auf Basis von MFR-Messungen, welche bei einer Temperatur von 235°C durchgeführt wurden. Sie stellten fest, dass der Einfluss der Alterung insbesondere innerhalb der ersten 15 bis 20 Stunden der Ofenlagerung zu einem signifikanten Abfall des MFR führte und im Anschluss bis zu einer Ofenlagerungszeit von 200 Stunden weiter aber sukzessive absank. In Korrelation zu Bauteileigenschaften (Oberflächendefekten wie Orangenhaut) leiteten Pham et al. aus weiteren MFR-Messungen einen Wert von 25 – 27 g/10min ab, bei dem die Herstellung von qualitativ guten Bauteilen möglich ist. Darüber hinaus führte der Vergleich zwischen unterschiedlichen Ofenlagerungstemperaturen und dem MFR zu dem Ergebnis, dass eine höhere Temperatur eine schnellere Alterung – d.h. einen stärkeren Abfall des MFR – zur Folge hatte als eine niedrigere. In Ergänzung dazu definierten Dotchev und Yusoff [DY09] eine zulässige Untergrenze für den MFR von circa 25 – 26 g/10min und gaben zusätzlich an, dass ein MFR von 26 – 28 g/10min und höher zu exzellenten Oberflächeneigenschaften der Bauteile führte. Gornet et al. [GD+02] ermittelten ebenfalls mithilfe von MFR-Messungen (235°C/2,16kg) an PA 12 (DuraForm) eine Abnahme des MFR mit zunehmender Anzahl an Wiederverwendungen des Pulvers. Ein vergleichbares Ergebnis für das PA12 (DuraForm AP) erzielten bereits auch Kruth et al. [KL+07] bei ihren Untersuchungen.

Der Effekt der prozessbedingten Alterung wurde über die Schmelzindexmessung hinaus mithilfe eines Kapillarviskosimeters sowie eines Rotationsrheometers von Haworth et al. [HH+13b] nachgewiesen. Im Gegensatz zur Schmelzindexmessung wird allerdings der für das Fließen durch eine Düse mit kreisförmigen Querschnitt erforderliche Druck mithilfe eines geschwindigkeitsgeregelten Kolbens aufgebracht. Die Bestimmung der Viskosität erfolgt demnach unter Vorgabe eines konstanten Volumenstroms bzw. einer konstanten Schergeschwindigkeit und berechnet sich entsprechend Gl. 2-6. Bei der Prüfung der Viskosität mithilfe eines Rotationsrheometers wird die Kunststoffschmelze bei Verwendung eines Platte-Platte-Rheometer zwischen zwei zueinander parallel angeordneten Platten geschert. Eine Platte ist dabei feststehend, während die andere Platte mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  angetrieben wird. Die Schergeschwindigkeit kann hierbei sowohl durch die Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  [1/s] als auch durch den

Plattenabstand vorgegeben werden. Die Viskosität einer Newtonschen Flüssigkeit berechnet sich für das Platte-Platte-Rheometer nach [PGL95] zu

$$\eta = \frac{2 \cdot M_d \cdot h_{\text{Platte}}}{\pi \cdot r_{\text{Platte}}^4 \cdot \Omega} \quad \text{Gl. 2-7}$$

mit  $M_d$  [Nm] Drehmoment,  $h_{\text{Platte}}$  [m] Plattenabstand und  $r_{\text{Platte}}$  [m] Plattenradius.

Haworth et al. [HH+13a] verwendeten das Kapillarrisosimeter zur Untersuchung eines PA 12 (PA2200) bei einer Temperatur von 200°C in einem Schergeschwindigkeitsbereich von 20 – 1000 1/s. Hierbei verglichen sie die Veränderungen der rheologischen Eigenschaften eines Neupulvers mit denen eines gebrauchten Pulvers, welches während eines Bauprozesses einer Temperatur von circa 170°C für eine Dauer von 3 – 4 Stunden ausgesetzt war. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass das gebrauchte Pulver gegenüber dem Neupulver eine signifikant höhere Scherviskosität im gemessenen Schergeschwindigkeitsbereich aufwies. Zur Untersuchung der Scherviskosität mithilfe des Rotationsrheometers stellten Haworth et al. zuerst kreisrunde Presslinge (25 mm Ø und 1 mm Höhe) unter Einsatz einer Heißpresse bei einer Temperatur von 200°C und einer Presszeit von 3 min her. Die mit diesen Presslingen im Anschluss durchgeführten Untersuchungen erfolgten bei einer Temperatur von 200°C und Stickstoffatmosphäre zur Vermeidung eines oxidativen Abbaus. Das gebrauchte Pulver wies eine um eine 10er Potenz höhere Viskosität im betrachteten Schergeschwindigkeitsbereich im Vergleich zum Neupulver auf. Für das scherabhängige Fließverhalten des gebrauchten Pulvers schlossen Haworth et al. aus der Viskositätserhöhung auf eine Molmassenerhöhung und belegten diesen Schluss mit GPC-Messungen. Im Bereich kleiner Schergeschwindigkeiten stellte sich außerdem ein nahezu Newtonsches Fließverhalten für die PA 12 Pulver heraus.

## 2.2 Thermorheologisches Verhalten

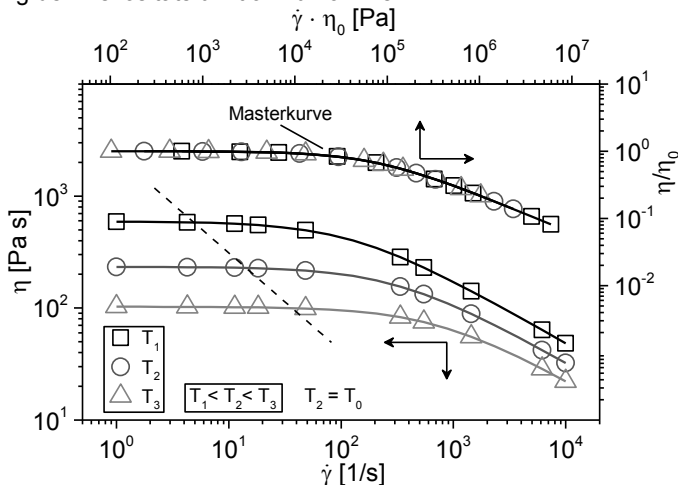
Rheologische Eigenschaften werden im Hinblick auf ihr thermorheologisches Verhalten unterschieden. Scherviskositätskurven beispielsweise lassen sich im Falle eines thermorheologisch einfachen Verhaltens in eine einzige Masterkurve überführen. Im Falle eines thermorheologisch komplexen Verhaltens ist dies nicht möglich. Die Ursache hierfür ist im Wesentlichen auf ein – zusätzlich zur Temperatur – stark von der Zeit abhängiges Fließverhalten zurückzuführen.

### 2.2.1 Thermorheologisch einfaches Verhalten

Beobachtet man das Verhalten der rheologischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturen beispielsweise für eine Scherviskositätsfunktion, so bewirkt eine Temperaturerhöhung oder -erniedrigung zunächst eine Verschiebung der Viskositätsfunktion zu niedrigeren oder höheren Schergeschwindigkeiten, ohne deren Form zu verändern. Die Ursache für die Verschiebung der Viskositätskurve infolge einer Temperaturänderung ist durch die Theorie des freien Volumens sowie durch die Platzwechseltheorie begründet, d.h., dass beispielsweise eine Erhöhung der Temperatur zu einer Zunahme der Beweglichkeit von Makromolekülen führt und damit die Häufigkeit von Platzwechselvorgängen durch die Wirkung einer äußeren Scherspannung und eines größeren freien Volumens erhöht [Ho65]. Das freie Volumen ist nach Schwarzl [Sc90] als Leerstellenvolumen zu verstehen; wobei die Leerstellen

molekulare Abmessungen aufweisen. Platzwechselvorgänge und somit auch das viskose Fließen hängen von der Größe dieses Leerstellvolumens ab; bzw. für Platzwechselvorgänge ist ein Mindestvolumen der Leerstellen erforderlich. Wenn die Größe des Makromoleküls das erforderliche Mindestvolumen übersteigt, tritt die Konsequenz ein, dass kein Platzwechselvorgang möglich ist: Die Viskosität ist folglich hoch. Wenn das erforderliche Mindestvolumen aufgrund des Einflusses der Temperatur zur Verfügung steht, ist ein Platzwechselvorgang möglich: Die Viskosität ist folglich gering. Aus diesem Zusammenhang zwischen Viskosität und freiem Volumen, welcher von Doolittle [Do51] aufgestellt wurde, lässt sich auch das bekannte Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip (ZTV-Prinzip) von Williams-Landel-Ferry [WLF55] – die sogenannte WLF-Gleichung – ableiten [Co97]. Williams, Landel und Ferry nutzten die Gleichsinnigkeit hinsichtlich der Wirkung von Zeit und Temperatur zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von amorphen Polymeren im Bereich der Glasübergangstemperatur. Die wesentliche Erkenntnis des ZTV-Prinzips ist, dass sich die Art und die Anzahl von zeitabhängigen (Relaxations-)Prozessen bei einer Temperaturerhöhung nicht verändert, sondern zu einer Referenztemperatur  $T_0$  lediglich zu kürzeren Zeiten um den Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T(T, T_0)$  verschiebt. In Analogie hierzu kommt es bei einer Temperaturerhöhung und unter dem Einfluss einer äußeren Scherspannung zu einer Verschiebung einer Scherviskositätsfunktion zu niedrigeren Viskositätswerten und höheren Schergeschwindigkeiten, welche sich in einer doppelt-logarithmischen Darstellung parallel zu einer Linie gleicher Schubspannung darstellt (gestrichelte Linie Abbildung 2.2) und im Ergebnis zu einer temperaturunabhängigen Darstellung in Form einer Masterkurve führt.

Pahl et al. [PGL95] bezeichnen dieses Fließverhalten als viskos ähnlich und weisen in diesem Zusammenhang auf die Arbeit von Malkin und Vinogradov [MV66] hin, die das ZTV-Prinzip nutzen, um zu einer universalen, temperaturinvarianten Darstellung der Viskositätsfunktion zu kommen.



**Abbildung 2.2: ZTV-Prinzip; Temperaturabhängigkeit der Viskositätskurven (unten) und temperaturinvariante Darstellung als Masterkurve (oben) in Anlehnung an [La79]; (gestrichelte Linie  $\hat{=}$  Linie gleicher Schubspannung)**

Die Verschiebung der Viskositätskurven (Abbildung 2.2) entlang der Linie gleicher Schubspannung zu der Referenztemperatur  $T_0$  um den Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T(T, T_0)$  stellt die Anwendung des ZTV-Prinzips dar. Daraus folgt für die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion

$$\log a_T(T, T_0) = \log \tau(\dot{\gamma}, T) - \log \tau(\dot{\gamma} \cdot a_T, T_0) \quad \text{Gl. 2-8}$$

mit  $\dot{\gamma} \cdot a_T$  [1/s] reduzierter Schergeschwindigkeit.

Analog zu Gl. 2-8 folgt für die Verschiebung der Viskositätskurven (Abbildung 2.2)

$$\log a_T(T, T_0) = \log \eta(\dot{\gamma}, T) - \log \eta(\dot{\gamma} \cdot a_T, T_0) \quad \text{Gl. 2-9}$$

bzw.

$$\log a_T(T, T_0) = \log \left( \frac{\eta(\dot{\gamma}, T)}{\eta(\dot{\gamma} \cdot a_T, T_0)} \right) = \left( \frac{-C_1 \cdot (T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \right) \quad \text{Gl. 2-10}$$

Gleichung Gl. 2-10 stellt die WLF-Gleichung mit den Invarianten  $C_1$  [–] und  $C_2$  [K] dar und gilt nach [PGL95] für amorphe Polymere. Für  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  der Scherviskositätsfunktion – d.h. im Bereich des 1.Newtonschen Plateaus – geht Gl. 2-10 in Gl. 2-11 über

$$\log a_T(T, T_0) = \log \left( \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \right) \quad \text{Gl. 2-11}$$

mit  $\eta_0$  [Pa s] Nullviskosität.

Für teilkristalline Polymere gilt nach Schwarzl [Sc90] unter Berücksichtigung der Arrhenius-Beziehung schließlich für die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion der Nullviskosität

$$\log a_T(T, T_0) = \log \left( \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} \right) = \frac{E_{0,T}}{2,3 \cdot R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{Gl. 2-12}$$

bzw. nach Umformung

$$a_T(T, T_0) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \exp \left[ \frac{E_{0,T}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{Gl. 2-13}$$

mit  $E_{0,T}$  [kJ/mol] Fließaktivierungsenergie.

In dem Fall, dass die Veränderungen in der Viskositätsfunktion mit der Temperatur allein durch den Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T$  beschrieben werden können, liegt thermorheologisch einfaches Verhalten vor, welches die Verwendung von temperaturinvarianten Masterkurven (Abbildung 2.2) erlaubt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Anwendung des ZTV-Prinzips zu einer Erweiterung des Schergeschwindigkeits-, Zeit- oder Frequenzbereichs führt. Thermorheologisch komplexes Verhalten liegt vor, wenn das ZTV-Prinzip nicht anwendbar ist und die Konstruktion einer einzigen Masterkurve (Superposition) unter Einsatz des Verschiebungsfaktors  $a_T$  versagt.

## 2.2.2 Thermorheologisch komplexes Verhalten

Thermorheologisch komplexes Verhalten ist demnach zu beobachten, wenn der Einfluss der Zeit eine Veränderung in der Form der Viskositätsfunktion bedingt und

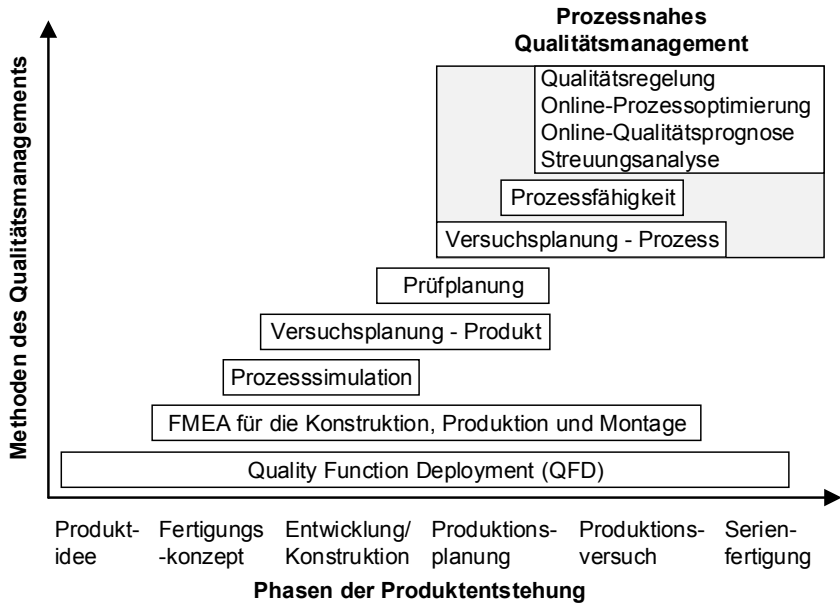
die Konstruktion einer Masterkurve in der Konsequenz nicht zulässt. Pahl et al. [PGL95] stellen den Zusammenhang zwischen thermorheologisch komplexem Verhalten und der thermischen Stabilität des Polymers her und führen am Beispiel von Polyvinylchlorid (PVC) thermorheologisch komplexes Verhalten auf thermisch induzierte Veränderungen im morphologischen Aufbau des Polymers zurück. Mezger [Me00] bezeichnet thermorheologisch komplexes Verhalten als Verhalten, bei dem der Einfluss der Temperatur zu strukturellen Umlagerungsprozessen führt. Die Art und die Anzahl von zeitabhängigen Prozessen – in Anlehnung an das Prinzip der Zeit-Temperatur-Verschiebung – ändert sich in dem Fall eines thermorheologisch komplexen Verhaltens infolge eines kombinierten Einflusses aus Zeit und Temperatur.

Wood-Adams und Costeux [WC01] weisen in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit von viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffschmelzen auf die Verwendung eines horizontalen  $a_T$  (Gl. 2-13) sowie vertikalen Verschiebungsfaktors  $b_T$ , wobei letzterer als Modul-Verschiebungsfaktor bezeichnet wird, hin. Wood-Adams und Costeux stellen heraus, dass der Modul-Verschiebungsfaktor  $b_T$  lediglich eine schwache Abhängigkeit von der Temperatur aufweist und daher oft vernachlässigt wird. Des Weiteren führt seine Verwendung lediglich vereinzelt bzw. bei einigen wenigen Polymeren zur Masterkurve. In diesem Zusammenhang verweisen Wood-Adams und Costeux auf die Arbeit von Carella et al. [CGF84].

Fesko und Tschoegl [FT71] resultierten bei ihren Untersuchungen zum dynamisch-mechanischen Verhalten, dass sich Polymerblends sowie Block-Copolymere auf Basis von Polystyrol (PS) und Polybutadien (BR) thermorheologisch komplex verhalten. Dies schlussfolgerten sie aufgrund der Tatsache, dass die Polymerblends sich einer Superposition alleine durch eine Abszissen-transformation mithilfe des (horizontalen) Zeit-Temperatur-Verschiebungsfaktors  $a_T$  entzogen. Als Ursache hierfür schlussfolgerten Fesko und Tschoegl, dass die Zeit-Temperatur-Verschiebungsfunktion  $\log a_T$  zusätzlich zur Abhängigkeit von der Temperatur eine Verschiebung in Abhängigkeit von der Zeit des dominierenden Relaxationsprozesses erfordert. Van Gorp und Palmen [GP98] stellen heraus, dass sich Polymerblends – infolge dessen, dass sich die Anzahl der Relaxationsprozesse aufgrund des Vorhandenseins unterschiedlicher Komponenten erhöht – grundsätzlich thermorheologisch komplex verhalten. Des Weiteren gilt das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip nicht für Materialien, die eine durch die thermische Instabilität des Materials verursachte chemische oder physikalische Veränderung (Alterung) während einer rheologischen Prüfung erfahren. Van Gorp und Palmen schlagen vor, die Geschwindigkeit dieser Veränderungen unter Einsatz von zeitabhängigen Messungen zu prüfen, da diese einen Einfluss auf die zu untersuchenden rheologischen Eigenschaften besitzt. Keßner [Ke10] hebt hervor, dass eine Masterkurve für ein Material mit thermorheologisch komplexem Verhalten nicht existiert.

### 2.3 Prozessnahe Qualitätsmanagement

Nach Al-Haj Mustafa [Al00b] stellt das prozessnahe Qualitätsmanagement die höchste Stufe der Qualitätsmanagementmethoden im Rahmen der Produktentstehung dar (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3: Prozessnahes Qualitätsmanagement in der Produktentstehung nach [AI00a]**

Die Methoden des prozessnahen Qualitätsmanagements umfassen hierbei zuerst die Sicherstellung eines gegenüber Schwankungen unempfindlichen, robusten Prozesses mithilfe der statistischen Versuchsplanung (STVP) bzw. der Versuchsplanung-Prozess [Sp91, KI09]. Im Anschluss erfolgt auf Basis des robusten Betriebspunkts der Nachweis der Maschinenfähigkeit als Kurzzeit-Fähigkeit. Hierbei wird überprüft, ob die Maschine als Produktionsmittel fähig ist Qualitätsmerkmale innerhalb eines vorgegebenen Spezifikationsbereichs zu fertigen. In Ergänzung hierzu kennzeichnet der Nachweis der Robustheit gegenüber systematischen Einflüssen die Prozessfähigkeit und -beherrschbarkeit als Langzeit-Fähigkeit [Wo96]. Die auf Basis der Robustheitsuntersuchungen identifizierten qualitätsbeeinflussenden Prozessparameter müssen nach Fertigungsfreigabe kontinuierlich überwacht werden. Diese Überwachung bzw. (Prozess-)Streuungsanalyse hat zur Absicht, die bereits als fähig gefundenen Prozesszustände zu überprüfen und bei Streuungen bzw. unzulässigen Schwankungen zielgerichtet einzugreifen; wobei Streuungen beispielsweise materialinduziert sein können. Notwendige Prozesskorrekturen erfolgen in diesem Zusammenhang entweder manuell oder auf Basis von Prozessmodellen, die die Wechselwirkungen zwischen Material, Prozess und Bauteil berücksichtigen und beschreiben; wobei manuelle Korrekturen die Kenntnis des Maschinenbedieners über die genannten Wechselwirkungen voraussetzen [Wo96]. Im Bereich der konventionellen Kunststoffverarbeitung wurden von Vaculik [Va96] und Walter [Wa00] Prozessmodelle auf Basis von mathematisch/statistischen Verfahren (Multiple Regression) sowie von Häußler [Hä94] auf Basis von neuronalen Netzwerken vorgestellt. Die Verwendung dieser Prozessmodelle erlaubt im

Gegensatz zur manuellen Prozesskorrektur sowohl eine Online-Qualitätsprognose als auch eine Online-Prozessoptimierung. Ein Qualitätsmerkmal wird demnach unter Verwendung von Prozessinformationen aus der laufenden Fertigung, ohne die eigentliche Qualität zu kennen, zunächst vorhergesagt bzw. prognostiziert. Diese als prädiktive Qualitätsregelung auf Basis eines Modells zu bezeichnende Korrektur entwickelte sich nach Schiffers [Sc09a] aus der Erkenntnis, dass konstante Maschinenparameter noch keine konstante Produktqualität liefern. Kommt es z.B. durch den Einfluss von Störgrößen zu einer Abweichung von der Soll-Qualität, so können die mit den Qualitätsmerkmalen im Zusammenhang stehenden Maschineneinstellgrößen der Art nachgeführt werden, dass die Soll-Qualität wieder erreicht wird. Zur Rückführung dieser Bauteilqualität mithilfe einer Qualitätsregelung ist es allerdings entscheidend, dass Prozessdaten, die die Bauteilqualität kennzeichnen, gemessen und zur Qualitätsregelung im Prozessmodell genutzt werden. Hieraus leitet sich weiterhin die Anforderung ab, dass sich Modelle an ändernde Prozessbedingungen automatisch anpassen müssen – d.h., dass sie adaptierbar sind. Schiffers ergänzt, dass die kontinuierliche Messung der Bauteilqualität – die sogenannte 100%-Qualitätskontrolle – in der praktischen Anwendung nicht realisierbar ist bzw. mit erheblichem Personal- und Kostenaufwand verbunden wäre. Die Überwachung von Prozessparametern, die sich zur Rückführung der Bauteilqualität eignen, bietet daher die Vorteile, Prüf- und Kostenaufwand zu reduzieren sowie die Rückverfolgbarkeit der Qualität zu ermöglichen. Die Rückverfolgbarkeit ist insbesondere für generative Fertigungsverfahren wichtig, da die Anzahl an Bauteilen, die zur Qualitätskontrolle für z.B. zerstörende Prüfverfahren statistisch (Normalverteilung des Qualitätsmerkmals) notwendig ist, oft einen erheblichen Anteil an der gesamten Losgröße ausmachen kann, bzw. zum Teil aufgrund einer geringen Losgröße nicht zur Verfügung steht.

### **2.3.1 Streuungsreduktion von Prozess- und Bauteileigenschaften**

Die Streuungsreduktion von Prozess- und Bauteileigenschaften setzt zunächst die Kenntnis über die Streuungsursachen voraus. Beim Lasersintern entstehen nach Wegner und Witt [WW13] Streuungen von Prozess- und Bauteileigenschaften hauptsächlich aufgrund einer mangelnden Reproduzierbarkeit. Die wesentlichen Ursachen, die zu dieser mangelnden Reproduzierbarkeit führen, sind auf Material- und Prozesseinflüsse, die wie Störgrößen wirken, zurückzuführen. Die geringe Materialausnutzung von oftmals unter 30 Prozent erfordert aus Gründen der Wirtschaftlichkeit sowie der Ressourceneffizienz eine Wiederverwendung in Nachfolgeprozessen in Form von Pulvermischungen aus Neu- und Altpulvern. In der Konsequenz weist eine Pulvermischung allerdings inhomogene Materialeigenschaften auf. Die Überprüfung der Homogenität der Mischung von verschiedenen Pulveranteilen zu einer Pulvermischung ist nicht möglich. Weiterhin wirken sich prozessbedingte Alterungsprozesse und Chargenschwankungen der Rohstoffe negativ auf die Bauteilqualität und deren Reproduzierbarkeit aus. Wortberg [Wo96] hebt die Notwendigkeit einer genauen Kenntnis der Einflüsse der Rohstoffeigenschaften auf die Verarbeitbarkeit und die Endigenschaften der Produkte im Rahmen der Qualitätssicherung hervor. Werden Streuungen von Rohstoffeigenschaften innerhalb eines Fertigungsprozesses erkannt, so können Verarbeitungsparameter gezielt zugunsten eines streuungsreduzierten Rohstoffeinflusses angepasst werden. Beim Lasersintern führen des Weiteren nach Wegner und Witt [WW13] verschiedene Anlagen und verschiedene Bauprozesse zu stark unterschiedlichen Reproduzierbarkeiten. Geringe Maßhaltigkeit und hoher

Bauteilverzug sind in der Regel Folgen von Schwankungen innerhalb eines Prozesses, die aus einer inhomogenen Temperaturverteilung auf der Pulverbettoberfläche sowie inhomogenen Abkühlbedingungen resultieren. Letzteres wurde von Wegner und Witt mithilfe der Thermografie überprüft und auf Basis der Ergebnisse der Schluss abgeleitet, dass die Temperaturhomogenität sowie die Abkühlbedingungen zugunsten einer verbesserten Reproduzierbarkeit – einer reduzierten Streuung von Prozess und Bauteil – zu optimieren sind. Gebhardt [Ge13] bestätigt die Schlussfolgerungen von Wegner und Witt und hebt hervor, dass die Qualität des Bauteils wesentlich von der Reproduzierbarkeit des Prozesses, die durch die Anfälligkeit für Schwankungen der Temperatur und der Temperaturverteilung gekennzeichnet ist, mitbestimmt wird. Er stellt jedoch heraus, dass dieses Problem durch neue Maschinenkonzepte und optimierte Steuerungen zunehmend in den Hintergrund rückt.

Sind Streuungsursachen weitestgehend bekannt, so ist ihr Anteil zuerst an der Gesamtstreuung zu bewerten. Im Anschluss sind die signifikanten Streuungen gezielt abzustellen (zu optimieren) und zu überwachen. Eine einfache Methode zur Bewertung eines Effekts eines Prozessparameters auf ein Qualitätsmerkmal bietet die statistische Versuchsplanung mithilfe der sogenannten grafischen Effektanzeige bzw. mithilfe von Wechselwirkungsdiagrammen [SP91]. Die mit den Qualitätsmerkmalen im Zusammenhang stehenden Effekte und Wechselwirkungen werden hierbei hinsichtlich ihrer Absolutwerte (Mittelwerte) sowie ihrer Streuungen (Varianzen) bewertet. Auf Basis dieser Auswertung ist es möglich, sogenannte Signal- bzw. Zentrierungsparameter sowie Steuerparameter [Bo94], die sich in Art und Höhe des Einflusses auf das Qualitätsmerkmal unterscheiden, zu identifizieren. Zentrierungsparameter zeichnen sich durch einen hohen Einfluss auf den Mittelwert des Qualitätsmerkmals und geringen Einfluss auf seine Streuung aus. Im Gegensatz hierzu besitzen Steuerparameter einen großen Einfluss auf die Streuung, aber geringen Einfluss auf den Mittelwert des Qualitätsmerkmals. Ein Steuerparameter ist daher insbesondere dazu geeignet, Streuungen (Qualitätsschwankungen) zu reduzieren und somit die Reproduzierbarkeit der Bauteilqualität erheblich zu erhöhen.

Überträgt man dieses Wissen auf den Lasersinterprozess, so wäre es denkbar, die Pulverbetttemperatur als einen Zentrierungsparameter und die Temperatur infolge der Laserbelichtung (Verarbeitungstemperatur) als einen Steuerparameter zu betrachten. Beim Lasersintern bleibt die Pulverbetttemperatur im Gegensatz zur Verarbeitungstemperatur, die aus der eingebrachten Energiedichte resultiert, nahezu unverändert, bzw. wird zugunsten des quasi-isothermen Lasersinterprozesses lediglich in einem geringen Bereich variiert. In Anlehnung an die Optimierungsempfehlungen von Wegner und Witt [WW13] besteht die Herausforderung eher darin, die Homogenität der Temperaturverteilung im Pulverbett zu verbessern und somit deren Beitrag zur Gesamtstreuung zu minimieren. Ein Ansatz der Fa. EOS GmbH besteht beispielsweise darin, die Temperaturführung auf Basis von Referenz-Verarbeitungsergebnissen zu kalibrieren und so die Temperaturverteilung zugunsten einer verbesserten Formteilqualität zu optimieren. Ein Pyrometer überwacht im Anschluss die Temperaturverteilung in der sogenannten „No-Welding-Zone“. Die Verarbeitungstemperatur beim Lasersintern ist demgegenüber eine Prozesseigenschaft, die aus einer Wechselwirkung, d.h. einem kombinierten Einfluss verschiedener Prozessparameter, entsteht. Untersuchungen mithilfe der Thermografie von



Wegner und Witt [WW12] zeigen, dass der Einfluss der Verarbeitungstemperatur insbesondere aufgrund des drucklosen Sinterprozesses signifikant ist, da er wesentlich die Bauteildichte und schließlich die Eigenschaftsstreuungen der gesinterten Bauteile mitbestimmt. Darüber hinaus wurde bereits in Kapitel 2.1 zusammengefasst, dass das eingesetzte Material einer prozessbedingten Alterung ausgesetzt ist, welche eine erhebliche Änderung der Verarbeitungsviskosität zur Konsequenz hat. Eine Detektion des Alterungseinflusses mithilfe von Prozesskenngrößen beim Lasersintern ist nicht ohne Weiteres möglich, sodass dieser Einfluss schlussendlich am fertigen Produkt in Form von Oberflächendefekten, Geometrieabweichungen oder einem unzulässigen Eigenschaftsprofil erkennbar wird. Betrachtet man z.B. materialinduzierte Streuungen beim Spritzgießen, die durch Restfeuchte oder Verweilzeit bedingte Effekte resultieren und zu merklichen Veränderungen in der Verarbeitungsviskosität führen, so zeigt sich diese Störung (Prozessstreuung) beispielsweise in einem veränderten Umschalttdruck oder in einer veränderten Einspritzarbeit. Diese Störung ist somit detektierbar, da sie sich auf die Veränderung von qualitätsbestimmenden Prozesskenngrößen zurückführen lässt. Schiffers [Sc09a] zeigte in diesem Zusammenhang, dass sowohl Chargenschwankung als auch Feuchteunterschiede im Ausgangsmaterial mithilfe der Messung des Drehmoments von elektromechanischen Antrieben einer Spritzgießmaschine detektierbar sind und sich somit zur Rückführung einer Bauteilqualität eignen. Heinzler und Wortberg [HW13] stellten eine Qualitätsregelung für den Spritzgießprozess vor, die den Materialeinfluss von Feuchte und/oder Verweilzeit auf die Bauteilqualität kompensiert. Diese Kompensation ist möglich, da sich dieser Einfluss im Druckverlauf während der Einspritzphase beobachten und diese Prozessstörung(-streuung) über eine Einspritzdruckregelung gezielt reduzieren lässt. Im Vergleich hierzu ist der Einfluss einer prozessbedingten Alterung von PA 12 Kunststoffpulvern beim Lasersintern weder in einer Veränderung der Pulverbetttemperatur noch in der Verarbeitungstemperatur zu erkennen. Dieser Effekt wirkt sich in einer Größenordnung aus, die das Zusammenfließen von Mikrometer großen Kunststoffpartikeln anzeigt. Bauereiß et al. [BP+12] sprechen im Zusammenhang mit der modellhaften Beschreibung additiver Fertigungsprozesse, wie dem Lasersintern, von einem Multiskalenproblem, bei dem physikalische Effekte unterschiedlicher Größen- und Zeitskalen berücksichtigt werden müssen. Ein Ansatz, der von Hausotte et al. [HH+12] zur Überwachung der Schmelzeschicht untersucht wird, besteht in der Verwendung von optischen Messsystemen basierend auf der Streifenprojektion. Hierbei sollen die Ebenheit und Homogenität des Pulverbetts vor sowie die Schmelzetiefe als auch die Formteilkontur nach der Schichtgenerierung mit dem Ziel überwacht werden, Abweichungen von einer Soll-Bauteilgeometrie rechtzeitig zu korrigieren. Optische Messsysteme wurden von Craeghs, Clijsters, Bechmann, Berumen et al. [CB+10, CC+12, BB+10] zur Überwachung der infolge der Laserbelichtung entstehenden Schmelze bzw. der Schmelzespur und zur Rückführung der Bauteilqualität beim Strahlschmelzen von metallischen Pulvern entwickelt und von der Fa. Concept Laser GmbH als QM-System vermarktet. Das eingesetzte Messsystem besteht im Wesentlichen aus einer Kombination von einer Hochgeschwindigkeitskamera und Photodiode, mit welcher die Strahlungsintensität sowie deren Verteilung ermittelt werden. Eine Grauwertanalyse gibt Auskunft über Fehler während des Pulverauftrags oder Schwankungen der Schmelzepoollfläche. Die Rückführung dieser Echtzeitdaten erlaubt eine Korrektur und stellt die Qualität der Bauteile sicher. Ein (optisches)

Messsystem, welches in der Lage ist, den Zustand eines Kunststoffpulvers hinsichtlich seiner Alterung vor der Laserbelichtung zu erkennen und rechtzeitig eine Prozessparameterkorrektur zur Kompensation vorzuschlagen, steht zur Zeit nicht zur Verfügung.

### 2.3.2 Modellbasierte Qualitätsregelung und Modelle

Eine Qualitätsregelung auf Basis von im Prozess ermittelten Kenngrößen setzt die Kenntnis darüber voraus, in welcher Qualität und Quantität sich eine Prozessstörung oder eine Prozesskenngrößenänderung auf die Bauteilqualität auswirkt. Im Gegensatz hierzu gibt eine modell- bzw. prognosebasierte Qualitätsregelung die Qualität eines Bauteils unter Nutzung von Prozesswissen an, ohne sie zu kennen. Die Voraussetzung ist ein physikalisches oder mathematisch/statistisches Modell, welches den Zusammenhang zwischen den qualitätsbestimmenden Prozesskenngrößen und der Bauteilqualität beschreibt. Das vorhergesagte Qualitätsmerkmal wird mit einer Soll-Qualität verglichen und der Vergleich zur Rückführung der Qualität verwendet. Rückführung bedeutet in diesem Zusammenhang Regelung. Die Regelgröße (Istgröße  $x$ ), beispielsweise die Verarbeitungstemperatur beim Lasersintern als Prozesskenngröße, die die Bauteildichte entscheidend bestimmt, wird gemessen, im Regelkreis zurückgeführt und mit einem Vorgabewert (Sollgröße  $w$ ) verglichen. Die Differenz zwischen Regelgröße und der Sollgröße (Regeldifferenz  $e$ ) wird dem Regler bzw. der Regeleinrichtung als Eingang zur Verfügung gestellt. Abbildung 2.4 stellt hierzu einen einfachen Wirkungsplan einer Regelung mit Rückführung, einer Störgröße  $z$  und einem Soll-/Istwert-Vergleich dar.

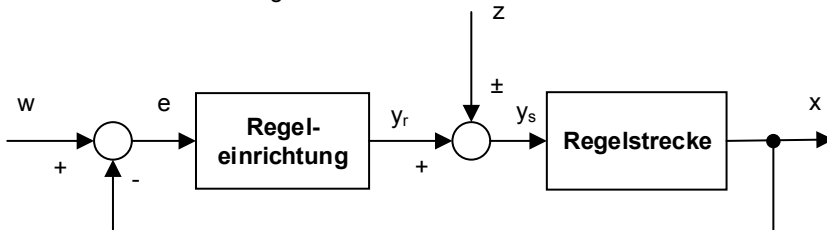
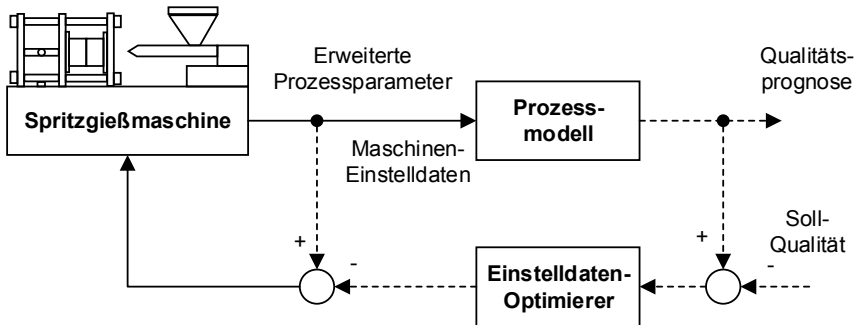


Abbildung 2.4: Vereinfachter Wirkungsplan eines Regelkreises [ZR14]

Eine modellbasierte Qualitätsregelung liegt vor, wenn die Stellgröße  $y$  unter Berücksichtigung eines Modells berechnet wird. Auf dem Gebiet der konventionellen Kunststoffverarbeitung (Spritzgießen) wurde von Schiffers [SC09a] eine modellbasierte Qualitätsregelung vorgeschlagen (Abbildung 2.5). Sie zeichnet sich im Wesentlichen dadurch aus, dass u.a. ein mathematisch/statistisches Prozessmodell, welches den Zusammenhang zwischen Prozesskenngrößen und Qualität beschreibt, ein Qualitätsmerkmal vorhersagt, das mit einer Soll-Qualität verglichen wird. Auf dieser Basis ermittelt ein Einstelldaten-Optimierer neue Prozessparameter, die mit der aktuellen Maschineneinstellung verglichen werden. Die Korrektur der Maschineneinstellung erfolgt in dem Fall, wenn eine Differenz zwischen berechneter und aktueller Maschineneinstellung in der Konsequenz zu einer Abweichung von der Soll-Qualität führen würde.



**Abbildung 2.5: Qualitätsprognose über ein Prozessmodell und Rückführung der Abweichung (nach [Sc09a])**

Wegner und Witt [WW12] stellten für das Lasersintern mit Kunststoffen erste Modelle zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen qualitätsbestimmenden Prozessparametern und Qualitätsmerkmalen (zur Qualitätsprognose) auf. Auf Basis thermografischer Messungen und der statistischen Versuchsplanung leiteten sie Regressionsmodelle zur Vorhersage der Verarbeitungstemperatur, der Temperatur 10 Sekunden nach Laserbelichtung und der Bauteildichte ab. Im Gegensatz hierzu nutzten Bauereiß et al. [BP+12] Techniken der numerischen Simulation zur Modellierung des Pulverauftrags und der Entwicklung des Temperaturfeldes sowie zur Beschreibung der instationären Strömungsmechanik der schmelzeförmigen Phase mit dem Ziel, das Prozessverständnis für pulverbasierte Fertigungsprozesse auf- und auszubauen. Physikalische Modelle wurden insbesondere in Bezug auf den thermisch induzierten Sinterprozess – das Zusammenfließen der Polymerpartikel – vorgeschlagen. Die Grundlagen zur Beschreibung dieses Zusammenfließens bzw. der Koaleszenz wurden von Frenkel [Fr45] auf Basis eines Zweiteilchenmodells geschaffen. Nach Frenkel findet das Zusammenfließen von Partikeln aufgrund des viskosen Fließens unter dem Einfluss von Oberflächenspannungen statt [RM06]; wobei die Koaleszenz durch einen schrittweisen Prozess aus Kontakt und Kontaktwachstum erfolgt. Die Koaleszenz von zwei sphärischen, identischen Partikeln wird nach Frenkel durch

$$X = \left( \frac{3 \cdot r_{\text{Partikel}} \cdot \gamma \cdot t_S}{2 \cdot \eta} \right)^{1/2} \quad \text{Gl. 2-14}$$

mit  $X [m]$  Radius des Sinterhalses zwischen einem Partikelpaar,  $r_{\text{Partikel}} [m]$  Partikelradius,  $\gamma [N/m]$  Oberflächenspannung,  $\eta [Pa \cdot s]$  Viskosität und  $t_S [s]$  Sinterzeit beschrieben. Entsprechend Gl. 2-14 führt eine geringere Viskosität zu einer schnelleren Zunahme des Sinterhalses bei sonst gleicher Sinterzeit und folglich zu einem schnelleren Zusammenfließen der Partikel zu einem Schmelzefilm. Das Sintermodell von Frenkel gilt für Newtonsche Flüssigkeiten und geht davon aus, dass der Partikeldurchmesser während des Sinterprozesses nahezu unverändert bleibt. Der von Frenkel vorgeschlagene Zusammenhang wurde sowohl für Glaskugeln von Kuczynski [Ku49] und Kingery und Berg [KB55] als auch für amorphe Polymere wie Polystyrol (PS) und Polymethylmethacrylat (PMMA) von Rosenzweig und Narkis [RN81] experimentell bestätigt. Rosenzweig und Narkis führten in dem Zusammenhang Untersuchungen an Partikeln mit Größen von 500

bis 590 µm durch. Die Gültigkeit des Sintermodells von Frenkel zeigte sich dadurch, dass die ermittelten Fließaktivierungsenergien der Kunststoffschmelzen gleich der Aktivierungsenergien für das Versintern eines Partikelpaars waren. Sie schlussfolgerten daraus weiterhin, dass das Newtonsche viskose Fließen der maßgebliche Mechanismus des Sinterprozesses und die Oberflächenspannung die treibende Kraft ist. Darüber hinaus berechneten sie auf Basis eines Zusammenhangs zwischen der Änderung der Oberflächenenergie und der viskosen Dissipation eine charakteristische Scherrate von  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$ . Abweichungen vom Newtonschen viskosen Fließen als Mechanismus des Sinterprozesses wurden von Lontz [Lo64] und Mazur und Plazek [MP94] aufgezeigt und auf den Einfluss eines viskoelastischen Materialverhaltens zurückgeführt. Ein viskoelastisches Sintermodell (Maxwell Modell) wurde von Bellehumeur et al. [BKV98] zur Beschreibung der Koaleszenz vorgeschlagen. Bellehumeur et al. führten hierzu Untersuchungen an Polyethylen hoher Dichte (HDPE), linearem Polyethylen geringer Dichte (LLDPE) und Ethylen-Propylen-Copolymeren (E/P) mit Partikelgrößen zwischen 250 und 500 µm durch. Sie schlussfolgerten auf Basis eines Vergleichs zwischen Modellvorhersage und Experiment, dass die Geschwindigkeit der Koaleszenz bei einem höher elastischen Polymer langsamer ist: – bzw., dass das Frenkel Modell aufgrund der Annahme eines reinen viskosen Fließens eine eher zu große Geschwindigkeit bezüglich des Wachstums des Sinterhalses  $X$  vorhersagt. Zusammenfassend ist demnach festzustellen, dass das Sinterhalswachstum und der in der Folge entstehende Schmelzefilm maßgeblich über die Viskosität der Schmelze bestimmt werden.

### 2.3.3 Fazit: Qualitätssicherung/qualitätsgesicherte Fertigung

Gebhardt [Ge13] stellt heraus, dass generativ gefertigte Produkte immer noch eher Prototypen als Endprodukte oder Komponenten davon sind. Die Qualitätssicherung für die generative Fertigung reduziert sich daher häufig auf eine reine Geometrieüberprüfung. Er hebt weiterhin hervor, dass das Problem der nicht ausreichenden Reproduzierbarkeit im Zusammenhang mit einer generativen Serienfertigung wichtiger wird und eine Definition sowohl von Toleranzen als auch von In-Prozess-Kontrollen erfordert, um den Anforderungen an eine qualitätsgesicherte automatisierte Fertigung großer Stückzahlen gerecht zu werden. Der geringere Automatisierungsgrad zeichnet sich insbesondere beim Materialhandling oder bei der Bauteilentnahme ab. Die Maschinen- und die Prozessgenauigkeit bestimmen wesentlich die Genauigkeit des resultierenden Bauteils, wobei nach Gebhardt die erzielbaren Genauigkeiten nicht von den Eigenschaften der eingesetzten Materialien zu trennen sind. Breuninger [BR13] macht darauf aufmerksam, dass bis heute keine einheitlichen Ansätze und Vorgehensweisen zur Qualitätssicherung generativer Produkte bestehen. Eine wesentliche Herausforderung stellt die Tatsache dar, dass generative Fertigungsverfahren überwiegend in Kleinserien bis zur Stückzahl 1 produzieren und folglich zerstörende Prüfmethoden zur Qualitätskontrolle ausscheiden. Darüber hinaus fordert ein stark unterschiedliches Eigenschaftsprofil generativer Produkte – bedingt durch das Schichtbauprinzip sowie durch die lange Abkühlphase der Bauteile nach dem Bauprozess – einen Umdenkprozess gegenüber dem bekannten Vorgehen beim Produktentwurf.

In diesem Zusammenhang besteht eine generelle Unsicherheit, sowohl realistische Qualitätsziele oder -vorgaben als auch qualitätssichernde Maßnahmen für

generativ gefertigte Bauteile zu formulieren, sodass in der Konsequenz der Nachweis der technologischen Reife nicht erbracht werden kann. Qualitätssichernde Maßnahmen müssen sich insbesondere auf die Reduktion von Streuungen konzentrieren, deren Ursachen in den eingesetzten Materialien bzw. deren Materialeigenschaften sowie in den Prozesseigenschaften liegen. Hierzu zählen prozessbedingte Materialeigenschaftsveränderungen, die in der Folge auf die optische Eindringtiefe der Laserstrahlung sowie auf die Koaleszenz bzw. das Entstehen der Schmelzeschicht Einfluss nehmen. Darüber hinaus stellt die Eigenschaftsinhomogenität einer Pulvermischung von Neu- und Altpulver eine weitere Streuungsursache dar. In Bezug auf die Prozesseigenschaften spielen die Homogenität der Pulverbetttemperatur für den in der Folge ablaufenden Sinterprozess sowie die Temperaturverteilung im Bauraum für die Entstehung des Eigenschaftsprofils des Bauteils eine wesentliche Rolle.

### 3. Alterungsursache und Konsequenzen

Der Nachweis der prozessbedingten Materialeigenschaftsveränderung beim Lasersintern stellt im ersten Schritt die Grundlage für die nachfolgend dargestellten und diskutierten Methoden und Ergebnisse dar. Bei dem Nachweis geht es im Kern zunächst darum, das zeit- und temperaturabhängige Verhalten des PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH) in der Schmelze- sowie in der Festphase zu untersuchen. Entsprechend der in Kapitel 2.1 dargestellten Erkenntnissen kommt es prozessbedingt durch die hohe Pulverbetttemperatur und die lange Prozessdauer zu einem Molmassenaufbau durch eine Nachkondensation des PA 12.

Das Ziel des Nachweises ist es daher den Molmassenaufbau des PA 12 als Folge einer Nachkondensation zu bestätigen, die Konsequenzen für Prozess- und Bauteileigenschaften zu ziehen sowie auf Basis der Ergebnisse Bedingungen zur systematischen Alterung des Kunststoffpulvers zu definieren. Hierbei wird die Wirkung der Zeit und Temperatur auf Eigenschaftsveränderungen betrachtet. Anhand der Erkenntnisse zu den Eigenschaftsveränderungen soll ein indirekter Nachweis für die Nachkondensation in der Schmelze- als auch in der Festphase erbracht werden.

#### 3.1 Oszillationsrheometrie

Die Oszillationsrheometrie dient zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften von Kunststoffschmelzen unter periodisch wechselnder (oszillierender) Scherbeanspruchung. Die auftretenden Scherdeformationen und -kräfte werden hierbei als Funktion der Zeit gemessen. Die oszillierende Scherbeanspruchung ermöglicht gegenüber der Untersuchung einer Scherströmung unter stationärer Scherbeanspruchung, wie im Fall der Kapillarrheometrie, die Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze, welche im Wesentlichen durch die komplexe Viskosität  $\eta^* [Pa\ s]$ , den Speicher-  $G' [Pa]$  und den Verlustmodul  $G'' [Pa]$  charakterisiert und aus den zeitabhängigen Kenngrößen berechnet werden.

Die viskoelastischen Eigenschaften werden in einem sogenannten Frequenz-Sweep und/oder in einem Time-Sweep ermittelt. Im Frequenz-Sweep wird die Probe einer oszillierenden Scherbeanspruchung unter Vorgabe einer konstanten Scheramplitude und variierender Frequenz ausgesetzt, wohingegen im Time-Sweep sowohl die Scheramplitude als auch die Frequenz unverändert bleiben. In beiden Fällen resultiert aus der Vorgabe einer oszillierenden Scherbeanspruchung das in Abbildung 3.1 dargestellte Verhalten der zeitabhängigen Eigenschaften, d.h. der Scherung, der Scherspannung sowie der Schergeschwindigkeit.

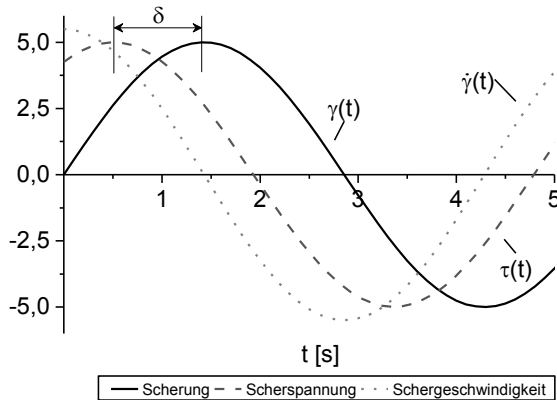
Die frequenzabhängige komplexe Viskosität folgt aus der Analogie zum Newtonschen Fließgesetz aus Scherspannung und Schergeschwindigkeit,

$$\eta^*(\omega) = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad \text{Gl. 3-1}$$

wohingegen der frequenzabhängige komplexe Schubmodul  $G^*$  aus der Analogie zum Hookschen Gesetz hervorgeht.

$$G^*(\omega) = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G' + i \cdot G'' \quad \text{Gl. 3-2}$$

Der komplexe Schubmodul setzt sich somit aus dem reellen Speichermodul  $G'$  und dem imaginären Verlustmodul  $G''$  zusammen, wobei  $G'$  das elastische und  $G''$  das viskose Verhalten repräsentiert.

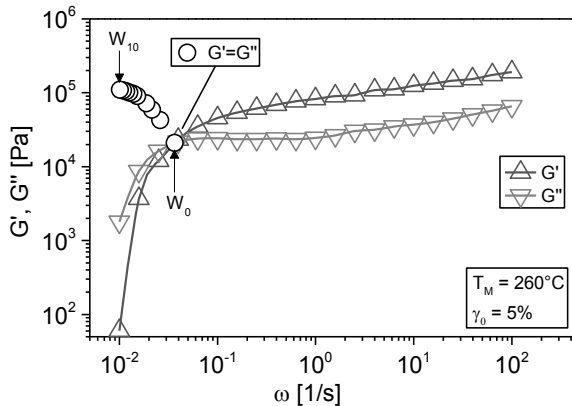


**Abbildung 3.1: Oszillierende Scherung einer viskoelastischen Flüssigkeit**

Zur Untersuchung des zeit- und temperaturabhängigen Verhaltens der Kunststoffschmelze wurde das PA 12 Kunststoffpulver im ersten Schritt in einem Vakuum-Trockenschrank (Typ: VT6060P-400 der Fa. Thermo Scientific) unter  $N_2$ -Atmosphäre bei  $90^\circ\text{C}$  und 4 Stunden vorkonditioniert und im Anschluss einem Oszillationsrheometer (Typ: Bohlin Gemini II der Fa. Malvern) zugeführt. Das Aufschmelzen des Kunststoffpulvers erfolgte hierbei unter Verwendung eines Befüllungsringes direkt im Rheometer.

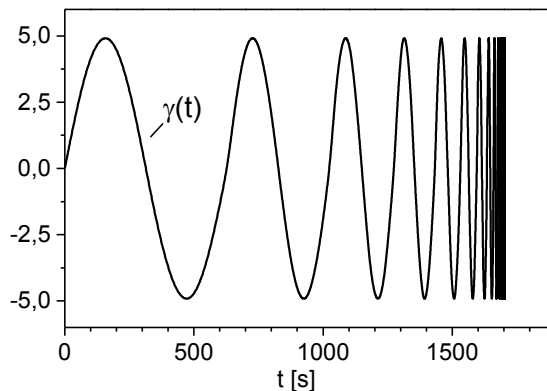
Das unter Verwendung der Oszillationsrheometrie bei einer exemplarischen Temperatur von  $260^\circ\text{C}$  ermittelte temperaturabhängige rheologische Verhalten der PA 12 Kunststoffschmelze ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Messmethode wurde so voreingestellt, dass das scher-(kreisfrequenz)abhängige Verhalten aufsteigend – also von niedrigen zu hohen Kreisfrequenzen – bestimmt wurde.

Betrachtet man das Verhalten der komplexen Viskosität als Funktion der Kreisfrequenz, so ist festzustellen, dass die komplexe Viskosität zunächst auf einen maximalen Wert ansteigt, um im Anschluss mit steigender Kreisfrequenz wieder abzufallen. Im Gegensatz hierzu steigen der Speicher- und der Verlustmodul zuerst stark an, um nach dem Durchlaufen eines Schnittpunktes nahezu parallel mit zunehmender Kreisfrequenz weiter anzusteigen. Im Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls – für  $G' = G''$  – liegt ideal visko-elastisches Verhalten vor, d.h. für den Phasenwinkel gilt  $\delta = 45^\circ$ . Des Weiteren überwiegt das viskose Verhalten bei niedrigen Kreisfrequenzen vor dem Durchlaufen des Schnittpunktes, wohingegen das elastische Verhalten im Bereich der höheren Kreisfrequenzen nach dem Durchlaufen des Schnittpunktes dominiert.



**Abbildung 3.2: Frequenz-Sweep von PA12 Neupulver**

Es ist anzunehmen, dass die anfängliche Viskositätssteigerung aufgrund einer strukturellen Änderung der Probe infolge eines kombinierten zeit- und temperaturabhängigen Einflusses der Messbedingungen zustande kommt. Die Schmelze verweilt bei der Temperatur von 260°C insbesondere bei niedrigen Kreisfrequenzen länger als bei hohen. Die Ursache hierfür ist die frequenzabhängige Schwingungsdauer  $T = 1/f$ , die bei niedrigen Frequenzen bzw. Kreisfrequenzen lang und bei hohen Kreisfrequenzen kurz ist (Abbildung 3.3).



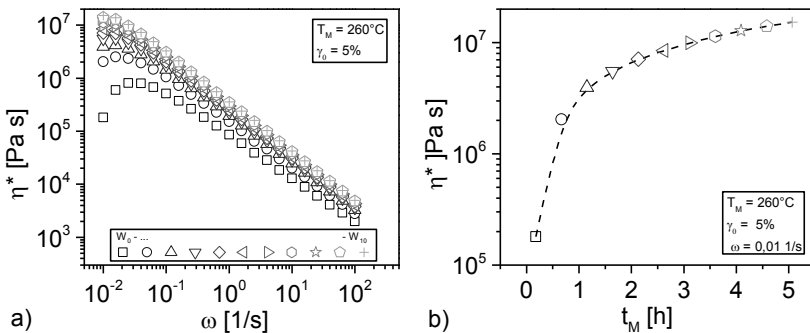
**Abbildung 3.3: Frequenzabhängigkeit der zeitabhängigen Scherdeformation im Frequenz-Sweep**

Die Schwingungsdauer beträgt im Vergleich zu der gesamten Messzeit von circa 1700 Sekunden bei der niedrigsten Kreisfrequenz circa 630 Sekunden; bzw. es dauert circa 630 Sekunden bis die gesamte Schwingung durchlaufen ist. Der Anteil der ersten drei Kreisfrequenzen – im Bereich der Viskositätssteigerung – an der gesamten Messzeit liegt bei circa 75 Prozent (Abbildung 3.3). Die im Anschluss an das Viskositätsmaximum mit zunehmender Kreisfrequenz abfallende Viskosität ist auf das strukturviskose bzw. scherentzähende Verhalten der Probe



zurückzuführen. In Ergänzung zu den Beobachtungen bezüglich der komplexen Viskosität, deutet sowohl der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls als auch das dominierende viskose Verhalten bei kleinen und elastische Verhalten bei hohen Kreisfrequenzen nach Pahl et al. [PGL95] auf das Vorhandensein eines physikalischen Verschlaufungsnetzwerks hin.

Zur Bestätigung der Annahme, dass der kombinierte zeit- und temperaturabhängige Einfluss der Messbedingungen zu einer strukturellen Änderung der Probe führt, die sich als Viskositätserhöhung äußert, wurde der in Abbildung 3.2 dargestellte Frequenz-Sweep an der gleichen Probe mehrfach wiederholt und die Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften schließlich innerhalb einer Zeitspanne von 5 Stunden ermittelt. Abbildung 3.4a zeigt die Veränderung der Viskositätskurven, die aus der mehrfachen Wiederholung resultieren, während Abbildung 3.4b die zeitliche Viskositätsänderung bei der niedrigsten Kreisfrequenz veranschaulicht.



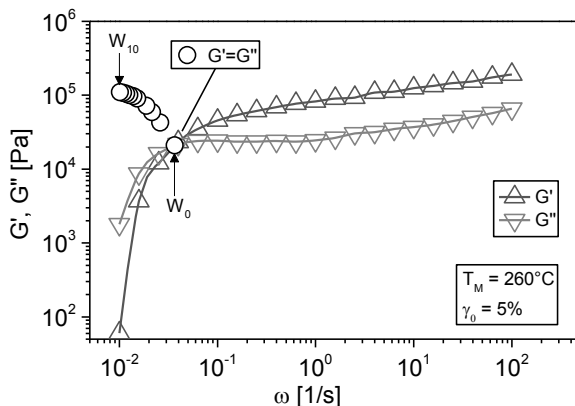
**Abbildung 3.4: Mehrfach wiederholter Frequenz-Sweep von PA12 Neupulver;**

**a) Viskositätskurven der Wiederholungen  $W_0$  bis  $W_{10}$ ;**

**b) Veränderung der Viskosität für  $\omega = 0,01$  [1/s] als Funktion der Messzeit**

Das Ergebnis des Mehrfach-Wiederholversuchs (Abbildung 3.4a) zeigt, dass es zu einer deutlichen Verschiebung der Viskositätsfunktion zu höheren Werten mit zunehmender Anzahl der Wiederholung bzw. zunehmender Messzeit kommt. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass sich der Viskositätsverlauf insbesondere im Bereich der niedrigen Kreisfrequenzen verändert. Die anfängliche Viskositätserhöhung geht in ein nahezu rein strukturviskoses Verhalten im Messbereich der Kreisfrequenzen über. Beobachtet man die Veränderung der Viskosität als Funktion der Messzeit exemplarisch bei der niedrigsten Kreisfrequenz (Abbildung 3.4b), so ist eine Viskositätserhöhung von nahezu zwei 10er Potenzen innerhalb der gesamten Messzeit von 5 Stunden festzustellen. Der Viskositätsverlauf wird von einem ausschließlichen Anstieg gekennzeichnet, der hinsichtlich der Geschwindigkeit zu Beginn schnell und zum Ende der Veränderung stark reduziert ist. Die Annahme, dass das PA 12 einer strukturellen Änderung unterworfen ist, ist demnach bestätigt. In der Konsequenz ist zu vermuten, dass die Viskositätserhöhung auf eine Molmassenerhöhung, d.h. Nachkondensation des PA 12 in der Schmelze, zurückzuführen ist. Veränderungen des Gewichtsmittels der Molmasse können bei der Oszillationsrheometrie mithilfe des Schnittpunktes des Speicher- und Verlustmoduls, der für ein Polymer einer definierten Molmasse und

Molmassenverteilung charakteristisch ist, untersucht werden. Um die Erhöhung der Molmasse zu verifizieren, wurde daher der Schnittpunkt vom Speicher- und Verlustmodul aus dem mehrfach wiederholten Frequenz-Sweep (Abbildung 3.4a) ausgewertet und in Abbildung 3.5 dargestellt.

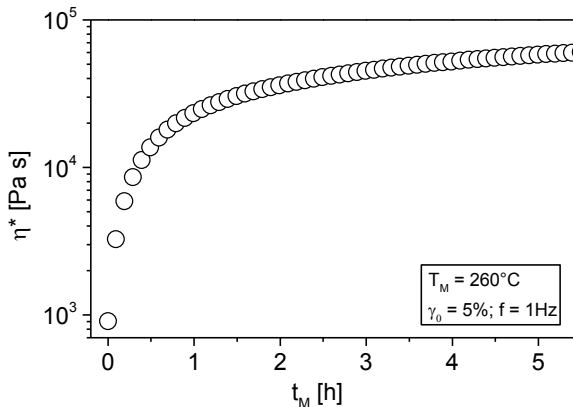


**Abbildung 3.5: Mehrfach wiederholter Frequenz-Sweep von PA 12 Neupulver; Veränderung des Schnittpunkts von  $G'$  und  $G''$  mit zunehmender Wiederholanzahl  $W_0$ - $W_{10}$**

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Schnittpunkt des Speicher- und Verlustmoduls mit zunehmender Wiederholanzahl bzw. mit zunehmender Messzeit sowohl zu niedrigeren Kreisfrequenzen als auch zu höheren Modulwerten verschiebt.

Die Verschiebung des Schnittpunkts zu niedrigeren Kreisfrequenzen ist nach Mezger [Me11a] auf eine Erhöhung des Gewichtsmittels der Molmasse zurückzuführen: Ein Makromolekül mit höherer Molmasse braucht vergleichsweise länger, um sich bei gleicher Scherdeformation und -kraft zu entschlafen, sodass der Schnittpunkt bei niedrigeren Kreisfrequenzen auftritt. Die Verschiebung zu höheren Modulwerten steht in Ergänzung hierzu nach Mezger im Zusammenhang mit einer Abnahme der Molmassenverteilungsbreite. Die Probe verhält sich aufgrund des durch die Molmassenerhöhung bzw. Nachkondensation resultierenden Kettenwachstums und der dadurch bedingten geringeren molekularen Beweglichkeit vergleichsweise steifer. Eine vergleichbare Abhängigkeit des Schnittpunktes des Speicher- und Verlustmoduls von dem Gewichtsmittel der Molmasse wurde beispielsweise von Talebi [Ta08] für ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMWPE) mit unterschiedlichen Molmassen ermittelt.

Die im Rahmen der Oszillationsrheometrie dargestellten bisherigen Ergebnisse lassen somit den Schluss zu, dass der kombinierte Einfluss aus Zeit- und Temperatur als äußere Alterungsursache wirkt und zu einem chemischen Alterungsvorgang, der aufgrund einer Nachkondensation in der Schmelze (Molmassenaufbau) als Viskositätserhöhung erkennbar ist, führt. Die Signifikanz der Viskositätserhöhung ist zusätzlich unter Einsatz einer Time-Sweep Messung ermittelt worden und in Form der Abbildung 3.6 resultierend herausgestellt.



**Abbildung 3.6: Time-Sweep von PA 12 Neupulver**

Die Zeitabhängigkeit und die Geschwindigkeit der Eigenschaftsveränderung infolge des Molmassenaufbaus sind in der Viskositätssteigerung, die durch ein exponentielles und irreversibles Verhalten mit zunehmender Messzeit gekennzeichnet ist, deutlich sichtbar. Die Oszillationsrheometrie lässt den Schluss zu, dass das PA 12 ein thermorheologisch komplexes Verhalten aufweist. Eine Berechnung der Viskosität muss demnach zusätzlich zum Einfluss der Temperatur einen kombinierten Einfluss von Zeit und Temperatur berücksichtigen. Die Wirkung der Zeit und der Temperatur auf die Veränderung der viskoelastischen Eigenschaften kann demnach eindeutig gemessen und die Nachkondensation in der Schmelze als Ursache geschlussfolgert werden.

Die zur Oszillationsrheometrie dargestellten Ergebnisse repräsentieren zeit- und temperaturbedingte Eigenschaftsveränderungen in der Schmelze. Es ist daher des Weiteren von Interesse, ob ein qualitativ ähnliches Verhalten für das PA 12 in der Festphase zu beobachten ist, da auf Basis des Kenntnisstandes zu vermuten ist, dass im Lasersinterprozess Alterung des nicht versinterten Kunststoffpulvers im Wesentlichen in der Festphase stattfindet. Eine Methode, die in der Lage ist Alterungsvorgänge in der Festphase zu messen, ist die Chemilumineszenz. Sie wird vorwiegend zur Untersuchung des Oxidationsverhaltens (Alterung im Luftsauerstoff) von Kunststoffen eingesetzt, da hierbei eine ausreichend hohe Energie zur Detektion freigesetzt wird. Aus diesem Grund wurden ergänzende Messungen mit folgenden Zielstellungen verfolgt:

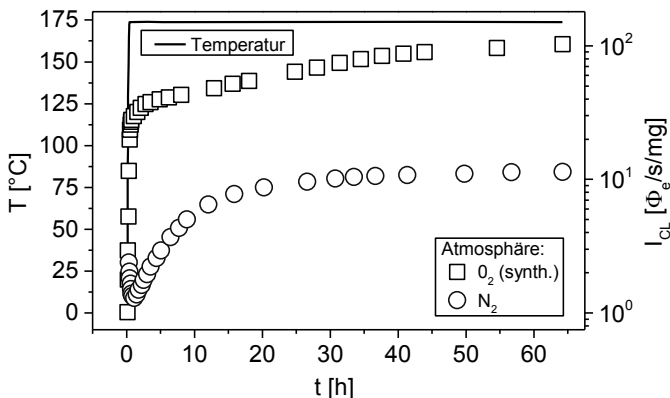
- Untersuchung des zeit- und temperaturabhängigen Verhaltens in der Festphase unter prozessnahen Bedingungen,
- Nachweis der Nachkondensation mithilfe eines Vergleichs, bei dem das Kunststoffpulver prozessnahen Bedingungen in Bezug auf die Zeit und die Temperatur sowohl einer Luftsauerstoff- als auch einer Stickstoff-Atmosphäre ausgesetzt war.

### 3.2 Chemilumineszenz

Nach Gundermann [Gu68] versteht man unter der Chemilumineszenz das Ausstrahlen von Licht aufgrund chemischer Reaktionen; wobei sich der

Spektralbereich des Chemilumineszenz-Lichtes vom Ultraviolett über den sichtbaren Bereich bis hin zum Infrarot erstreckt. Der Mechanismus der Chemilumineszenz geht auf eine durch die chemische Reaktion erzeugte Energie, die bestimmte Moleküle in einen angeregten Zustand überführt, zurück. Bei der Rückkehr des Moleküls aus diesem angeregten Zustand in den Grundzustand wird die Anregungsenergie als sichtbares Licht ausgestrahlt.

Die Messungen am PA 12 Kunststoffpulver fanden unter Luftsauerstoff- sowie unter  $N_2$ -Atmosphäre bei einer konstanten Temperatur von  $174^\circ\text{C}$  – d.h. auf einem Temperaturniveau, das üblicherweise der Pulverbetttemperatur im Lasersinterprozess entspricht – über eine Messzeit von bis zu 64 Stunden statt. Zur Durchführung wurde ein Analysegerät der Fa. ACL Instruments AG in der „1<sup>10</sup> Einkanal-Konfiguration“ eingesetzt. Abbildung 3.7 stellt das Ergebnis der CL-Messung dar, bei der die Intensität des Chemilumineszenz-Lichtes  $I_{CL}$ , die proportional zur Lichtemission  $\Phi_e$  bzw. der pro Sekunde in der Volumeneinheit emittierten Lichtmenge ist, als Funktion der Zeit gemessen wird. Die detektierte Lichtmenge wurde des Weiteren auf die Probeneinwaagen, die circa 13-14 mg betragen, normiert.



**Abbildung 3.7: Isotherme Chemilumineszenz von PA 12 Neupulvern in  $O_2$  und  $N_2$ -Atmosphäre**

Für das PA 12 Neupulver ist in erster Linie festzustellen, dass das Verhalten unter Stickstoffatmosphäre bezüglich der emittierten Lichtmenge signifikant und mit zunehmender Zeit durch eine ausgeprägte Veränderung gekennzeichnet ist. Die Messmethode kann die stattfindenden, zeitlichen Änderungen folglich ausreichend genau auflösen. Betrachtet man die Unterschiede im zeitabhängigen Verhalten der Proben, so ist weiterhin zu erkennen, dass der rein thermisch-induzierte Prozess unter Stickstoffatmosphäre deutlichen von dem rein thermo-oxidativen Prozess in Luftsauerstoff getrennt werden kann. Die Messbedingungen, d.h. der kombinierte Einfluss aus Zeit und Temperatur, wirken in Anlehnung an die DIN 50035:2012-09 demnach als äußere Alterungsursache und führen zu Alterungsvorgängen, die sich als Chemilumineszenzreaktionen stark unterschiedlicher Intensitäten darstellen.

Der zeitliche Verlauf der Lichtemission unter inerter Atmosphäre (Abbildung 3.7) ist durch einen anfänglichen sprunghaften Abfall und einen anschließenden Anstieg, der bis zu einer Messzeit von circa 20 Stunden signifikant und exponentiell zunimmt,

gekennzeichnet. Im weiteren Verlauf verbleibt die Lichtemission nahezu unverändert. Im Gegensatz hierzu springt die Intensität unter Luftsauerstoffatmosphäre direkt zu Beginn auf ein Niveau, das fast um eine 10er Potenz höher ist als das unter inerter Atmosphäre für Messzeiten, die länger als 20 Stunden betragen. Im weiteren Verlauf steigt die Intensität nahezu linear bis zum Messende an. Es ist anzunehmen, dass die signifikant höhere Intensität des Chemilumineszenz-Lichtes und folglich die stärker angeregte Lichtmenge – die Anzahl der angeregten Zustände – durch den oxidativen Einfluss des Sauerstoffs verursacht worden ist.

Nach Cooney et al. [RCK12] tritt Sauerstoff in der Art chemisch in Wechselwirkung mit dem Kunststoff, dass ein Alterungsprozess (thermo-oxidative Degradation) durch die Bildung von reaktiven Zwischenprodukten beschleunigt wird. Unter isothermen Messbedingungen kann es weiterhin in Anwesenheit von Sauerstoff zu einer Vernetzung der oberflächlichen nahen Schichten kommen, die die weitere Durchlässigkeit des Kunststoffs für Sauerstoff hemmt. Dieses Verhalten stellt sich zunächst als Intensitätsmaximum, welchem ein anschließender Abfall der Chemilumineszenz-Intensität folgt, dar und wurde beispielsweise von Ahlblad et al. [AR+98] bei isothermen CL-Messungen eines Polybutadien-Kautschuks (PB) festgestellt. Für aliphatische Polyamide geben Rulkens und Koning [RK12] generell an, dass eine thermisch-induzierte Degradation bei Temperaturen von ungefähr 330 bis 340°C beginnt. In diesem Zusammenhang ermittelten Herra et al. [HMK01] auf Basis von thermogravimetrischen (TG-) Messungen einen Temperaturbereich von 350 bis 475°C für den Gewichtsverlust im Luftsauerstoff u.a. für ein PA 12 des Typs Vestamid L1600, welches dem PA2200 Kunststoffpulver der Fa. EOS GmbH nach Blattmeier [BI12] chemisch ähnlich ist. In Ergänzung zu den Untersuchungen von Herra et al. bestimmten Levchik et al. [LWL99] ebenfalls unter Einsatz der TG-Methode den Beginn des Gewichtsverlustes für ein PA 12 bei einer Temperatur von circa 400°C unter Stickstoffatmosphäre. Rulkens und Koning [RK12] stellen dar, dass die Anwesenheit von Amid-Gruppen bei Polyamiden sowohl den polaren Charakter als auch aufgrund dessen die Einlagerung von Wassermolekülen zur Folge hat. PA 12 verfügt im Vergleich zu allen anderen aliphatischen Polyamiden über die geringste Anzahl an Amid-Gruppen im Makromolekül und weist infolgedessen die geringste intermolekulare Wassereinlagerung auf. Im Zusammenhang mit Wasser und seiner hydrolytischen Wirkung stellen Rulkens und Koning des Weiteren heraus, dass PA 12 Ausgangsprodukte bei Temperaturen zwischen 270 und 290°C hydrolytisch gespalten, nahezu vollständig zu langkettigen Makromolekülen umgesetzt und in einem weiteren Schritt zur Erhöhung der Molmasse einer Festphasen-Nachkondensation in Vakuum oder Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen knapp unterhalb der Schmelztemperatur zugeführt werden.

Die in Abbildung 3.7 dargestellten Ergebnisse lassen somit den Schluss zu, dass das zeitabhängige Verhalten im Luftsauerstoff und unter isothermen Bedingungen von einem thermo-oxidativen Alterungsvorgang (Degradation), der nicht durch eine überlagerte Vernetzung gekennzeichnet ist, bedingt wird. Im Gegensatz hierzu ist das unter Stickstoffatmosphäre ermittelte zeitabhängige Verhalten – abgesehen von dem anfänglichen Intensitätsabfall – insbesondere aufgrund des großen Abstandes zur Zersetzungstemperatur (TG-Ergebnisse von Herra et al. [HMK01] und Levchik et al. [LWL99]) nicht auf eine Degradation, sondern auf einen rein thermisch-induzierten Alterungsvorgang im Sinne eines molekularen Aufbaus

(Festphasen-Nachkondensation) zurückzuführen. Darüber hinaus ist hervorzuheben, dass die ermittelte Veränderung des zeitabhängigen Verhaltens unter Stickstoffatmosphäre in Konsistenz mit dem Ergebnis von Pham, Dotchev et al. [PDY08] ist. Pham und Dotchev et al. untersuchten die Wirkung der prozessbedingten Alterung auf die Veränderung der rheologischen Eigenschaften. Sie stellten eine signifikante Veränderung des rheologischen Verhaltens – Abfall der Schmelzmasse-Fließrate (MFR) – innerhalb der ersten 15 bis 20 Stunden fest. Das weitere zeitabhängige Verhalten war durch eine zusätzliche, allerdings stark verlangsamte Verringerung des MFR gekennzeichnet. Als Ursache für den anfänglichen Intensitätsabfall ( $< 0,5$  h) ist anzunehmen, dass die Abnahme der massebezogenen Chemilumineszenz-Intensität aus einem anfänglichen Trocknungsprozess der Probe und dem damit verbundenen Gewichtsverlust resultiert.

### 3.3 Konsequenzen für Prozess- und Bauteileigenschaften

Mithilfe der Oszillationsrheometrie sowie der Chemilumineszenz konnte nachgewiesen werden, dass der kombinierte Einfluss aus Zeit- und Temperatur als äußere Alterungsursache wirkt und sich in einem chemischen Alterungsvorgang, nämlich einer Nachkondensation des PA 12, äußert. Die Nachkondensation findet, wie anhand der dargestellten Ergebnisse zu erkennen ist, sowohl in der Festphase als auch in der Schmelze statt und ist im Hinblick auf das qualitative Verhalten vergleichbar. In der Folge verursacht die Nachkondensation einen Molmassenaufbau und führt zusätzlich zu einer Abnahme der Molmassenverteilungsbreite, wie bereits im Zusammenhang mit Abbildung 3.5 herausgestellt wurde.

Für den Lasersinterprozess bedeutet dieses Ergebnis, dass es prozessbedingt sowohl durch die hohe Pulverbetttemperatur als auch durch die relativ langen Verarbeitungsdauern unter inerter Atmosphäre zu einem Molmassenaufbau des nicht versinterten PA 12 Kunststoffpulvers kommt. Es ist weiterhin zu vermuten, dass eine weitere Nachkondensation in der Schmelze, die allerdings stark von der einwirkenden Zeit und Temperatur abhängig ist, stattfinden kann.

Aufgrund der wechselseitigen Beeinflussung zwischen Material, Prozess und Bauteil sind beim Lasersintern folgende Konsequenzen zu erwarten:

- Erhöhung der Schmelztemperatur, Verbreiterung des Lasersinter-Prozessfensters (vgl. Kap.2.1.2),
- Viskositätssteigerung,
- Beeinträchtigung des Sinterprozesses, des Zusammenfließens von benachbarten Partikeln innerhalb einer Pulverschicht (Sinterhalswachstums) und der Entstehung einer Schmelzeschicht durch viskoses Fließen,
- Zunahme der Bauteilporosität, Verschlechterung der technologisch-mechanischen Eigenschaften,
- mangelnde Prozesskontrolle und -beherrschbarkeit und
- streuende (ungewünschte) Bauteilqualität.

Die Voraussetzung für eine qualitätsgesicherte Fertigung stellt die Reduktion des infolge der prozessbedingten Nachkondensation ausgehenden Einflusses von nicht versintertem PA 12 Kunststoffpulver auf Prozess und Bauteil und dessen modellhafter Beschreibung dar. Die systematische Alterung des PA 12 Kunststoffpulvers und die Untersuchung der prozess- und bauteilbestimmenden Materialeigenschaften bilden hierzu die Grundlage.

### 3.4 Systematische Alterung

Die prozessbedingte Alterung des PA 12 Kunststoffpulvers wurde mithilfe eines Vakuum-Trockenschanks (Typ: VT6060P-400 der Fa. Thermo Scientific) nachgebildet; d.h., das Kunststoffpulver wurde einer prozessnahen systematischen Alterung unter Stickstoffatmosphäre bei einer Alterungstemperatur  $T_A$  von 174°C ausgesetzt. Die Auswahl der Alterungszeiten  $t_A$  orientierte sich an den Ergebnissen zur Untersuchung der Alterungsursache (Tabelle 3-1).

**Tabelle 3-1: Alterungszeiten der systematischen Alterung**

$t_A$	[h]	0	1	2,5	5	10	20	120
-------	-----	---	---	-----	---	----	----	-----

Die Auswahl erfolgte insbesondere mit dem Ziel, die merkliche Veränderung der Eigenschaften zu Beginn der Alterungszeiten ausreichend genau aufzulösen sowie das in der Chemilumineszenz ab circa 20 Stunden beobachtete irreversible Verhalten bis zu einer Messzeit von 120 Stunden zu überprüfen. Die Alterungszeit von 120 Stunden liegt je nach Bauteilgröße sowie der Anzahl der Bauteile darüber hinaus durchaus in einer realistischen Größenordnung der Verarbeitungszeit. Auf Basis der systematisch hergestellten PA 12 Kunststoffpulver wurden Untersuchungen

- der Partikelform-, größe- und größenverteilung,
- der thermischen Eigenschaften unter moderaten und dynamischen Bedingungen und
- der rheologischen Eigenschaften

durchgeführt.

## 4. Untersuchungen zu Materialeigenschaftsveränderungen

Auf der Basis der für ein PA 12 (PA2200, Fa. EOS GmbH) nachfolgend zusammengefassten Ergebnisse wird eine modellbasierte Qualitätsregelung entwickelt und zur qualitätsgesicherten Fertigung vorgeschlagen.

Der in den nachfolgenden Darstellungen im Zusammenhang mit der Veränderung der Materialeigenschaften verwendete Begriff der *Alterung* ist als Nachkondensation zu verstehen. Die Referenzprobe ist im weiteren Verlauf mit der Alterungszeit des PA 12 von  $t_A = 0h$  gleichzusetzen. Die in den Ergebnissen dargestellten Fehlerbalken entsprechen, falls nicht explizit benannt, dem Streubereich. Alle Kunststoffpulver – Referenz sowie Altpulver – wurden in einem Vakuum-Trockenschrank (Typ: VT6060P-400 der Fa. Thermo Scientific) unter  $N_2$ -Atmosphäre bei  $90^\circ C$  und 4 Stunden vorkonditioniert und im Anschluss den Untersuchungsmethoden zugeführt.

### 4.1 Partikelform, -größe und -größenverteilung

Die Bestimmung der Partikelform, -größe und -größenverteilung erfolgte mithilfe einer Dynamischen Bildanalyse (DBA), die nach ISO 13322-2 standardisiert ist. Bei der DBA wird ein entsprechend Abbildung 4.1 fließender Strom von Partikeln an einer festpositionierten Kamera vorbeigeführt und abgebildet. Dieses Messsprinzip erlaubt die Bestimmung von Partikelgrößen im Bereich von  $1\mu m$  bis  $30mm$  bei bis zu 450 Bildern pro Sekunde.

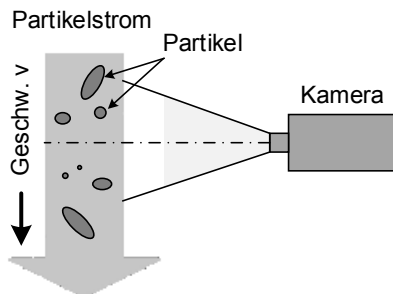


Abbildung 4.1: Dynamische Bildanalyse (schematisch) nach [WKL13]

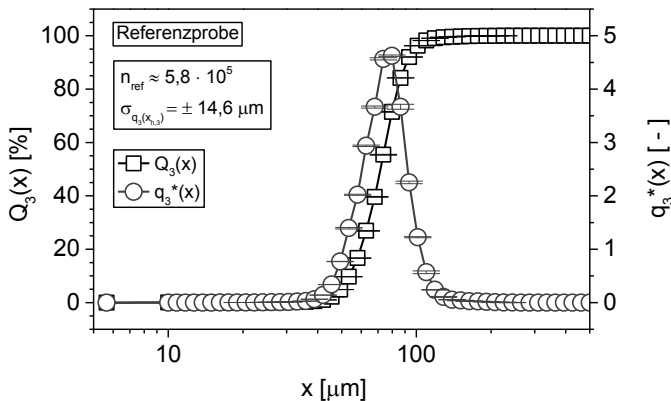
Die Untersuchungen wurden mithilfe des Trockendispersierers RODOS/L ausgestattet mit dem Dosierer VIBRI/L mit V-förmigen Schwingrinne unter einem konstanten Probenmassstrom von 25% in Kombination mit dem QICPIC Hochgeschwindigkeitsbildanalysesensor der Fa. Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik durchgeführt. Mithilfe der Trockendispersierung wird sichergestellt, dass die gemessenen Partikel in willkürlicher Ausrichtung vorliegen, sodass die Anzahl von Überlappungen stark reduziert ist. Die Dispersierung der Partikel erfolgt hierbei sowohl durch Partikel-Partikel-Kollisionen, Partikel-Wand-Kollisionen als auch durch Zentrifugalkräfte infolge der Beschleunigung entlang der Dispersierstrecke, wobei hierdurch zudem eine zuverlässige Analyse der Partikelform ermöglicht wird.



Zur Beurteilung der Wirkung einer prozessbedingten Alterung wurden folgende Eigenschaften des PA 12 Kunststoffpulvers herangezogen (Definitionen und die Bestimmungsgleichungen siehe Anhang):

- Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises  $d_P$  oder  $x_{EQPC}$  (nachfolgend  $x$ ),
- Sphärität  $\psi_S$  und Seitenverhältnis  $\psi_A$  und
- Verdichtungssumme  $Q_3(x)$  und -dichte  $q_3^*(x)$ .

Diese Charakterisierung hatte zum Ziel, die Alterungswirkung auf eine Veränderung der Partikelform (Sphärität und Seitenverhältnis) sowie auf eine Veränderung der Verteilungssumme und -dichte, also im Hinblick auf Agglomerationserscheinungen, zu überprüfen. Abbildung 4.2 stellt hierzu die Verteilungsdichte und die Verteilungssumme der Referenzprobe dar.



**Abbildung 4.2: Verdichtungssumme  $Q_3(x)$  und -dichte  $q_3^*(x)$  der PA 12 Referenzprobe ( $n_{ref} \triangleq$  Gesamtanzahl der Partikel der Referenzprobe)**

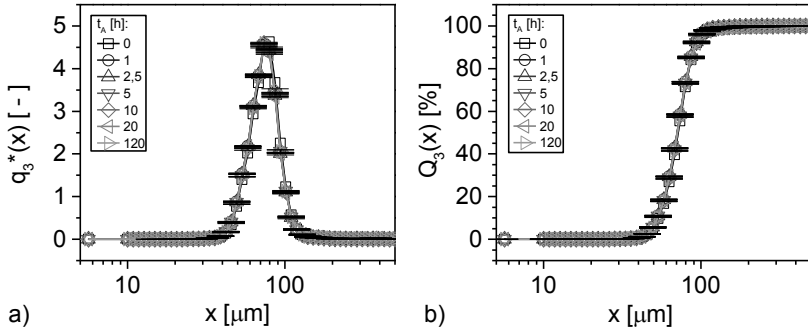
Es ist zu erkennen (Abbildung 4.2), dass die Verteilungsdichte eine schmale sowie eine monomodale Charakteristik mit einem Verteilungsdichtemaximum bei  $79,7 \mu\text{m}$  aufweist. Zwei Drittel der Partikel aus der untersuchten Grundgesamtheit  $n_{ref}$  der Referenzprobe liegen darüber hinaus in einem Partikelgrößenbereich von  $79,7 \pm 14,6 \mu\text{m}$ . Anhand der Verteilungssummenkurve ist zusätzlich zu erkennen, dass die Referenzprobe nahezu Partikelgrößen kleiner als  $100 \mu\text{m}$  aufweist. Die für die Referenzprobe auf Basis der Verteilungssumme ermittelten charakteristischen Partikelgrößen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

**Tabelle 4-1: Charakteristische Partikelgrößen der Referenzprobe**

$x_{10,3} [\mu\text{m}]$	$x_{50,3} [\mu\text{m}]$	$x_{90,3} [\mu\text{m}]$
$53,66 \pm 0,03$	$71,65 \pm 0,06$	$91,66 \pm 0,07$

Das Ergebnis (Abbildung 4.2 und Tabelle 4-1) stellt deutlich heraus, dass die PA 12 Referenzprobe im Wesentlichen durch Partikelgrößenfraktionen im Bereich von  $53,66$  bis  $91,66 \mu\text{m}$  bestimmt wird. Die Angabe  $x_{10,3}$  bedeutet hierbei beispielsweise,

dass 10 Prozent der Partikel aus der Grundgesamtheit eine Größe von kleiner als  $53,66 \pm 0,03 \mu\text{m}$  besitzen. Es ist zu schlussfolgern, dass das Fließverhalten sowie die Schüttdichte des Pulvers im Wesentlichen durch die Partikelgrößen von  $79,7 \pm 14,6 \mu\text{m}$  dominiert werden. Unter Verweis auf den Stand der Technik (Kapitel 2.1.1) ist anzunehmen, dass die schmale Verteilungsdichte-charakteristik eine geringere Schüttdichte (höhere Porosität) im Vergleich zu einer breiten Verteilungsdichte zur Folge hat. Der Einfluss der Alterung auf die Verteilungsdichte und -summe ist in Abbildung 4.3 dargestellt.



**Abbildung 4.3: Partikelgrößenverteilung in Abhängigkeit von der Alterungszeit  $t_A$ ; a) Verteilungsdichte; b) Verteilungssumme**

Unter Verwendung des Vakuum-Trockenschanks ist der Einfluss der prozessnahen, systematischen Alterung weder in der Verteilungsdichte noch in der Verteilungssumme zu erkennen. Die Ergebnisse aus Abbildung 4.3a und b lassen somit den Schluss zu, dass die systematische Alterung zu keiner Veränderung der Partikelgrößenverteilung führt. Mit Bezug auf die Absorption der einwirkenden Laserleistung sowie der Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Partikeln innerhalb einer Pulverschicht ist demnach keine Änderung zu erwarten. Tabelle 4-2 stellt des Weiteren die mengenreichsten Partikelgrößen der Verteilungsdichte-kurven der Referenzprobe sowie der systematisch gealterten PA 12 Kunststoff-pulver und deren Standardabweichungen in Ergänzung dar.

**Tabelle 4-2: Mengenreichste Partikelgröße  $x_{h,3}$  von PA 12 Referenz und Altpulvern**

Alterungs-zeit	Gesamt-Partikelanzahl*	Partikel-größe	Standard-abweichung
$t_A$	n	$x_{h,3}$	$\sigma$
[h]	[Partikel $\cdot 10^5$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]
0	5,8	79,71	$\pm 14,56$
1	6,7	75,65	$\pm 14,57$
2,5	6,1	75,63	$\pm 14,48$
5	6,5	75,90	$\pm 14,55$
10	6,5	75,88	$\pm 14,47$
20	6,7	75,60	$\pm 14,56$
120	5,5	75,94	$\pm 14,40$

\*) Mittelwert aus 3 Grundgesamtheiten

Der Vergleich zeigt, dass die mengenreichste Partikelgröße der PA 12 Kunststoffpulver mit Ausnahme der Referenzprobe nahezu identisch ist. Darüber hinaus ist keine wesentliche Veränderung der Standardabweichung der mengenreichsten Partikelgröße zwischen der Referenzprobe und den systematisch gealterten Pulvern zu erkennen. In Ergänzung hierzu stellt Tabelle 4-3 die Ergebnisse zur Verteilungsbreite, die aus der Verteilungssumme ermittelt wurden, dar.

Tabelle 4-3: Verteilungsbreite  $x_{90}/x_{10}$  von PA 12 Referenz und Altpulvern

$t_A$	[h]	0	1	2,5	5	10	20	120
$x_{90}/x_{10}$	[-]	1,708	1,727	1,723	1,728	1,714	1,741	1,720

Je kleiner der Wert für die Verteilungsbreite ist, desto schmäler ist die Verteilungsdichte. Tabelle 4-3 lässt den Schluss zu, dass die Verteilungsdichte schmal ist und keine wesentliche Änderung der Verteilungsbreite infolge der systematischen Alterung aufweist. Ein vergleichbares Resultat ergibt sich aus der Betrachtung der charakteristischen Partikelgrößen  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  und  $x_{90}$  der Verteilungssummenkurven (Abbildung 4.4). Anhand der dargestellten Ergebnisse zur Verteilungsdichte und -summe lässt sich konstatieren, dass der Einfluss der systematischen Alterung zu keiner signifikanten Veränderung der Partikelgrößen sowie größenverteilung führt. Dieses Ergebnis steht mit den im Stand der Technik zusammengefassten Erkenntnissen, d.h. den beobachteten Agglomerationserscheinungen von wiederverwendeten Kunststoffpulvern, nicht im Widerspruch, da zu erwarten ist, dass eine rein thermische Belastung keine Veränderung der Partikelgrößen verursacht. Agglomerationseffekte werden bei der Verarbeitung der Kunststoffpulver im Lasersinterprozess durch die aus der Laserbelichtung resultierende Temperaturdifferenz zwischen Schmelze und umgebendem Pulver begünstigt. Bei der systematischen Alterung im Vakuum-Trockenschrank bleibt diese Temperaturdifferenz aus.

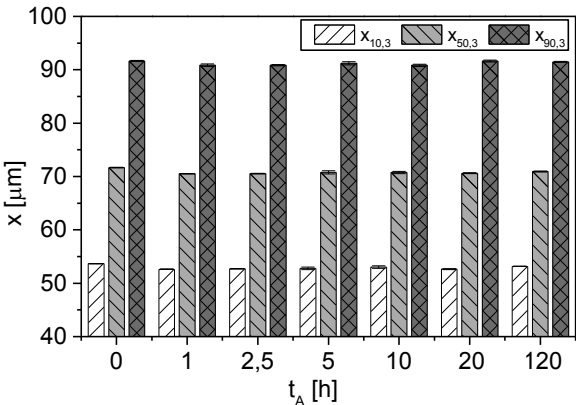
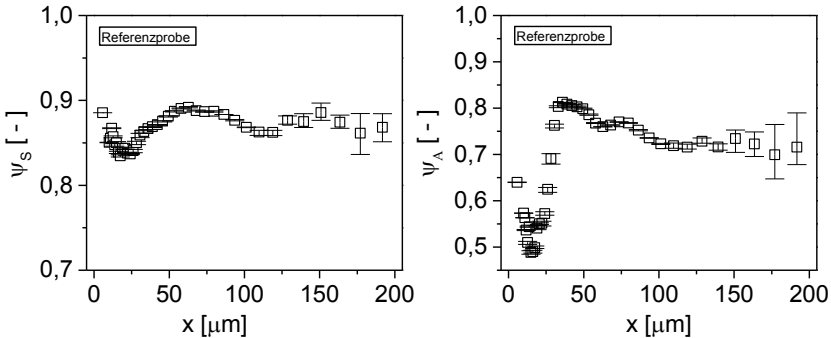


Abbildung 4.4: Charakteristische Partikelgrößen der Verteilungssummenkurven für PA 12 Referenz und Altpulver

Im Hinblick auf eine modellhafte Beschreibung des Sinterprozesses ist dieses Ergebnis aufgrund der schmalen Charakteristik der Verteilungsdichte nichtsdesto-

trotz nützlich, da sich hierdurch die Beschreibung in erster Näherung hinreichend genau auf die mengenreichste Partikelgröße reduzieren lässt.

Der Einfluss der systematischen Alterung auf Veränderungen der Partikelform wird abschließend unter Zuhilfenahme von Formfaktoren (Sphärizität, Seitenverhältnis) diskutiert (Abbildung 4.5).

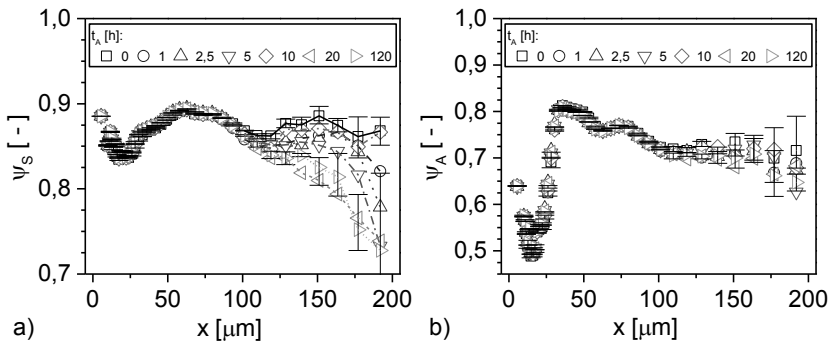


**Abbildung 4.5: Formfaktoren für PA 12 Referenz; a) Sphärizität; b) Seitenverhältnis**

Bei der Auswertung der Sphärizität sowie des Seitenverhältnisses wird die reale Partikelform in ein Verhältnis zu einer idealen, sphärischen Kugel gesetzt. Für eine ideale, sphärische Partikelform nehmen die Sphärizität und das Seitenverhältnis einen Wert von 1 an. Für Werte kleiner als 1 gilt:

- Je kleiner die Sphärizität ist, desto unregelmäßiger fällt die Partikelform aus.
- Je kleiner das Seitenverhältnis ist, desto länglicher fällt die Partikelform aus.

In Abbildung 4.5a ist zu erkennen, dass die Sphärizität der Referenzprobe in einer Größenordnung von circa 0,83 bis 0,9 mit zunehmender Partikelgröße abwechselnd ab- und zunimmt. Dabei ist insbesondere zu beobachten, dass die Streuung der Sphärizität mit zunehmender Partikelgröße steigt. Dieses Verhalten ist auch beim Seitenverhältnis (Abbildung 4.5b) erkennbar. Im Gegensatz zur Sphärizität fällt das Seitenverhältnis zunächst, steigt im Anschluss stark auf einen maximalen Wert von circa 0,81 an und ist im weiteren Verlauf durch einen leichten Abfall gekennzeichnet. Die Ergebnisse für die Sphärizität und das Seitenverhältnis der Altpulver sind in Abbildung 4.6 im Vergleich zur Referenz dargestellt. Der Streubereich wird in den Abbildungen – zum Zweck einer besseren Übersichtlichkeit sowie aufgrund der Tatsache, dass die Streubereiche für die restlichen Altpulver innerhalb des Streubereichs der Referenz und des Altpulvers mit  $t_A = 120h$  liegen – jeweils ausschließlich für die Referenz sowie für das Pulver mit der längsten Alterungszeit berücksichtigt.



**Abbildung 4.6: Formfaktoren für PA 12 Referenz und Altpulver;  
a) Sphärizität; b) Seitenverhältnis**

Bei der Betrachtung der Sphärizität (Abbildung 4.6a) ist festzuhalten, dass Unterschiede erst ab einer Partikelgröße von 100  $\mu\text{m}$  zu sehen sind. Dort weist das Pulver mit einer längeren Alterungszeit eine geringere Sphärizität (höhere Unregelmäßigkeit) sowie ein leicht geringeres Seitenverhältnis ohne Beachtung des Streubereichs auf. Eine eindeutige Tendenz, dass die Partikelform mit zunehmender Alterungszeit unregelmäßiger und länglicher wird, konnte jedoch nicht ermittelt werden.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Partikelgröße und -größenverteilungen zeigen die Formfaktoren für die Partikel größer als circa 100  $\mu\text{m}$  trotz keiner eindeutigen Tendenz eine höhere Unregelmäßigkeit sowie eine schwache Auslängung in Bezug auf den Einfluss der systematischen Alterung. Mit Verweis auf den Stand der Technik (Kapitel 2.1.1) ist allerdings zu erwarten, dass dieser Einfluss auf das Fließverhalten des Kunststoffpulvers unter Berücksichtigung der Tatsache, dass 90 Prozent der Partikel innerhalb einer Größenordnung von 50 bis 100  $\mu\text{m}$  liegen, nicht signifikant ist. Für die Gesamtheit der Partikel ist daher auf Basis der vorliegenden Ergebnisse eine weitestgehend runde Form zu schlussfolgern.

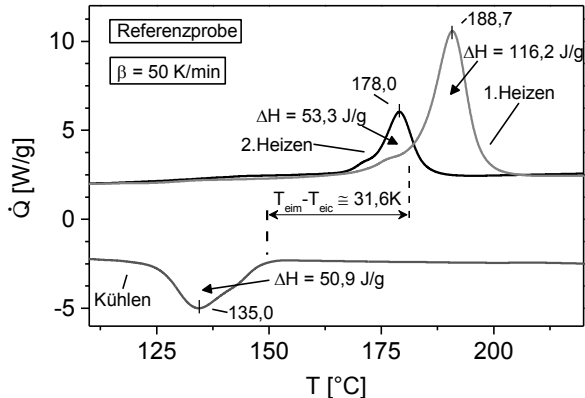
## 4.2 Thermische Eigenschaften

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften des PA 12 Kunststoffpulvers erfolgte mit der Zielsetzung, den Einfluss der systematischen Alterung auf die Veränderung der Phasenumwandlungen (Schmelztemperatur, Kristallisations-temperatur) und des Prozessfensters beim Lasersintern mithilfe der Standard-DSC (S-DSC) zu bestätigen sowie insbesondere die Heizratenabhängigkeit der Schmelztemperaturverschiebung unter prozessnahen Temperaturänderungen mithilfe der Flash-DSC (F-DSC) zu überprüfen. In den nachfolgenden Ergebnisdarstellungen zeigen endotherme Probeneffekte ausschließlich nach oben.

### 4.2.1 Standard-Dynamische Differenz Kalorimetrie

Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch einen Wärmestromverlauf, der für die Referenzprobe ermittelt wurde. Das Messprogramm bestand grundsätzlich aus drei Segmenten in der Reihenfolge Heizen-Kühlen-Heizen unter Vorgabe einer konstanten Temperaturänderung bzw. Heiz- und Kühlrate von  $\beta = 50 \text{ K/min}$ . Die eingesetzten Probeneinwaagen betrugen circa 4 mg (genaue Angaben können dem Anhang entnommen werden). Die Verwendung der Heiz- und Kühlrate sowie der

Einwaage wurde vor dem Hintergrund ausgewählt sowohl Alterungseffekte besser zu differenzieren bzw. die Empfindlichkeit zu erhöhen als auch die Trägheit des Kalorimeters bei der vorgegebenen Temperaturänderung durch zusätzliche Einwaageneffekte – weitere Einflüsse auf die Peaktemperatur und -breite – zu minimieren.



**Abbildung 4.7: Wärmestrom als Funktion der Temperatur für PA 12 Referenz**

Anhand des Wärmestromverlaufs ist ein deutlicher Unterschied im Aufschmelzverhalten der Probe zwischen dem ersten und zweiten Heizen zu erkennen. Die Schmelztemperatur sowie die Schmelzenthalpie sind beim ersten gegenüber dem zweiten Heizen wesentlich höher. In Bezug auf die Schmelztemperatur liegt die Differenz bei 10,7 K. Die Differenz in der Schmelzenthalpie beträgt 62,9 J/g für die Referenzprobe. Das sogenannte Prozessfenster für die Bauraumtemperatur beim Lasersintern – definiert als Abstand des extrapolierten Schmelz ( $T_{\text{elim}}$ )- und Kristallisationsbeginns ( $T_{\text{eic}}$ ) – beträgt 31,6 K. Darüber hinaus ist beim ersten und zweiten Heizen eine leichte Schulter im Schmelzpeak zu erkennen. Das für das Referenzpulver beim ersten und zweiten Heizen gemessene Aufschmelzverhalten ist im Hinblick auf die beobachteten Differenzen für Schmelztemperatur und -enthalpie mit den Ergebnissen von Seul [Se04] nahezu vergleichbar. Seul stellte sowohl eine Reduktion der Schmelztemperatur um circa 10 K als auch eine Abnahme der Schmelzenthalpie nahezu auf die Hälfte fest. Die Betrachtung zum Einfluss der systematischen Alterung auf die Peaktemperaturen, d.h. Schmelztemperaturen beim ersten und zweiten Heizen sowie der Kristallisationstemperaturen, ist nachfolgend in Abbildung 4.8 dargestellt.

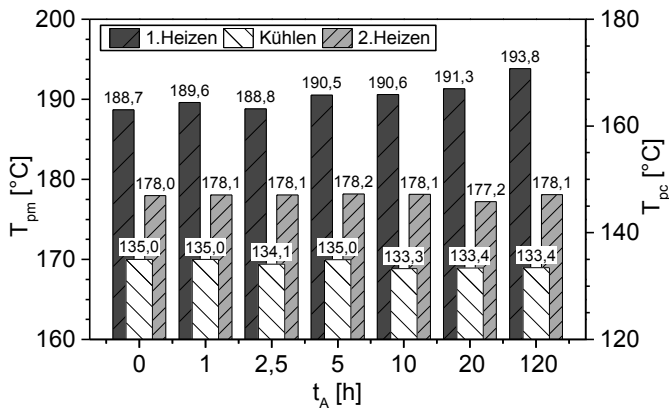


Abbildung 4.8: Peaktemperaturen für PA 12 Referenz und Altpulver

In Bezug auf die Schmelztemperatur (1.Heizen) ist eine leichte Tendenz zu erkennen. Die Schmelztemperatur wird hierbei mit zunehmender Alterungszeit zu höheren Temperaturen um 5,1 K verschoben. Eine Erhöhung der Schmelztemperatur in einer vergleichbaren Größenordnung wurde beispielsweise von Pham et al. [PDY08] für ein PA 12 (PA2200) festgestellt. Bei der Kristallisationstemperatur ist eine umgekehrte, aber schwächere Tendenz zu beobachten. Die Kristallisationstemperatur verschiebt sich mit zunehmender Alterungszeit zu niedrigeren Temperaturen um 1,6 K. Das Ergebnis zur Schmelztemperatur beim zweiten Heizen ist aufgrund der Tatsache insofern interessant, dass hier in Bezug auf die Peaktemperatur nahezu keine Unterschiede mehr zwischen Pulverreferenz und Altpulvern auftreten und die Proben sich somit hinsichtlich des Aufschmelzverhaltens – also der Schmelztemperatur – scheinbar unabhängig von der Alterungszeit zeigen.

Eine Konsequenz aus der Verschiebung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen ist die Vergrößerung des Prozessfensters für die Bauraumtemperatur (Abbildung 4.9).

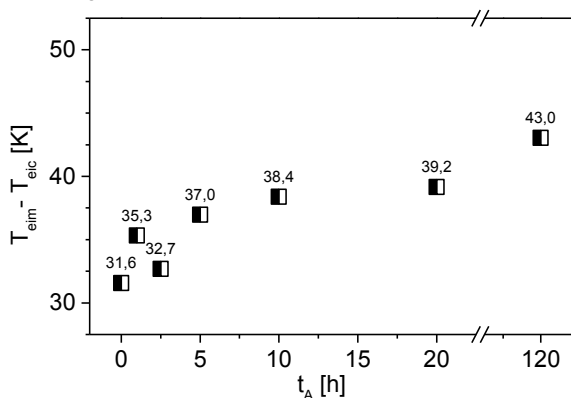


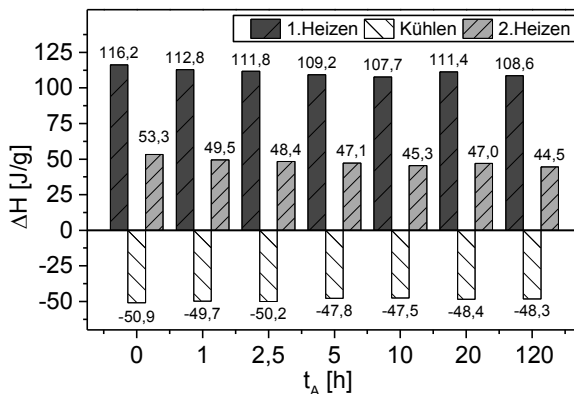
Abbildung 4.9: Prozessfenster für Bauraumtemperatur in Abhängigkeit von der Alterungszeit

Es ist zu erkennen, dass das Prozessfenster für die Bauraumtemperatur mit einer Ausnahme für  $t_A = 2,5\text{ h}$  ansteigt. Des Weiteren ist festzustellen, dass die Abhängigkeit des Prozessfensters von der Alterungszeit im Vergleich zu den Peaktemperaturänderungen signifikanter ist. Das Prozessfenster vergrößert sich mit zunehmender Alterungszeit von 31,6 auf 43,0 K. Die Ursache für diese deutliche Erhöhung ist auf die Veränderung der Peakbreiten (Schmelzen beim 1.Heizen, Kristallisieren) in Abhängigkeit von der Alterungszeit zurückzuführen (Tabelle 4-4).

**Tabelle 4-4: Schmelzpeak- und Kristallisationspeakbreite**

$t_A$	$T_{eic} - T_{efc}$	$T_{eim} - T_{efm}$
[h]	[°C]	[°C]
0	24,7	15,4
1	22,1	15,2
2,5	25,2	14,8
5	22,0	15,4
10	21,4	16,1
20	21,4	15,9
120	18,9	16,9

Während die Schmelzpeakbreite ( $T_{eim} - T_{efm}$ ) mit zunehmender Alterungszeit leicht ansteigt, nimmt die Kristallisationspeakbreite deutlich ab. Die Vergrößerung des Prozessfensters wird daher im Wesentlichen durch die merkliche Verringerung der Kristallisationspeakbreite verursacht. Die in Folge dieser Änderungen der Peakbreiten hervorgerufenen Veränderungen in den Schmelz- und Kristallisationsenthalpien sind nachfolgend in Abbildung 4.10 dargestellt.



**Abbildung 4.10: Schmelz- und Kristallisationsenthalpien für PA 12 Referenz und Altpulver**

Die Veränderungen in den Schmelz- und Kristallisationsenthalpien in Abhängigkeit von der Alterungszeit heben sich im Vergleich zu den Peaktemperaturänderungen wesentlich deutlicher hervor. Es ist herauszustellen, dass die Schmelzenthalpie



sowohl für das erste als auch für das zweite Heizen tendenziell nahezu gleich stark mit zunehmender Alterungszeit abfällt. Die Kristallisationsenthalpie weist eine ähnliche aber schwächere Tendenz auf.

Die dargestellten Ergebnisse zu der Abhängigkeit der thermischen Eigenschaften des PA 12 von der Alterung spiegeln klar die auf Basis der Oszillationsrheometrie ermittelten strukturellen Änderungen – d.h. Molmassenaufbau durch Nachkondensation sowie Abnahme der Breite der Molmassenverteilung – wieder. Die gezeigten Änderungen der thermischen Eigenschaften werden im Wesentlichen ausschließlich durch den Nachkondensationseffekt verursacht. Die durch den Molmassenaufbau bedingte Verringerung der Anzahl an freien Kettenenden [LGN10] und die dadurch geringere Beweglichkeit der Makromoleküle verschiebt sowohl die Schmelztemperatur zu höheren als auch die Kristallisationstemperatur zu niedrigeren Temperaturen. Eine anschauliche Vorstellung beruht in diesem Zusammenhang auf der Theorie von Doi und Edwards [DE86], die die Bewegung eines Makromoleküls mit der einer Schlange vergleichen. Das Makromolekül (die Schlange) ist aufgrund der Anwesenheit von Nachbarmolekülen in seiner Beweglichkeit eingeschränkt und kann seine Richtung lediglich am Ende der Makromolekülkette verändern. Nimmt die Anzahl der Kettenenden ab, wie im Falle der Nachkondensation, so wird die Beweglichkeit verringert. Die Tatsache, dass der Einfluss der Molmassenerhöhung beim zweiten Heizen zu keiner Änderung der Schmelztemperatur führt, steht mit der geschlussfolgerten Ursache nicht im Widerspruch. Es ist anzunehmen, dass die Schmelztemperatur den Alterungseffekt im Gegensatz zur Schmelzenthalpie nicht ausreichend genau anzeigen kann, da die Schmelzenthalpie beim zweiten Heizen eine deutliche Abhängigkeit von der Alterungszeit aufweist. Des Weiteren stimmt sie mit der Schmelzenthalpie beim ersten Heizen in Bezug auf die qualitative Veränderung überein. Beim ersten Heizen ist allerdings zu vermuten, dass die Abnahme der Schmelzenthalpie nicht allein auf den Effekt der Nachkondensation zurückzuführen ist. Es ist zu erwarten, dass der Einfluss einer längeren Zeit zu einer Nachkristallisation führt und in der Folge die Anzahl an Grenzflächen zwischen kristallinen Strukturen reduziert. Beim Aufheizen muss dementsprechend weniger Energie zum Aufschmelzen aufgewendet werden, sodass die Schmelzenthalpie kleiner ist. Weiterhin ist im Zusammenhang mit der Nachkristallisation eine zunehmende Beeinträchtigung des Fließverhaltens des Schüttguts zu vermuten, da eine Nachkristallisation eine Erhöhung der Oberflächenenergie der Partikel sowie eine Zunahme der Haftkräfte zwischen den Partikeln (stärkerer Zusammenhalt) bedingt. Die Abnahme der Schmelzenthalpien beim zweiten Heizen ist im Gegensatz zum ersten Heizen ausschließlich durch die Nachkondensation und die damit verbundene geringere makromolekulare Beweglichkeit zu erklären. Weiterhin findet sich sowohl die leichte Zunahme der Schmelzpeakbreite als auch die deutliche Abnahme der Kristallisationspeakbreite im Nachkondensationseffekt wieder. Die Abhängigkeit zwischen größerer Schmelzpeakbreite und höherer Molmasse wurde bereits von Alscher [Al00a] für ein PA 12 nachgewiesen. Die Verringerung der Schmelzenthalpie infolge einer „Nachpolymerisation“ wurde von Drummer et al. [DK+10] ermittelt und auf einen geringeren Kristallisationsgrad zurückgeführt. Der geringere Kristallisationsgrad ist an der abnehmenden Kristallisationsenthalpie (Abbildung 4.10) und -peakbreite (Tabelle 4-4) zu erkennen. Als Ursache hierfür ist die durch den Effekt der Nachkondensation in der Folge schmalere Molmassenverteilung anzunehmen. Die dargestellten Ergebnisse in Bezug auf die Veränderungen des

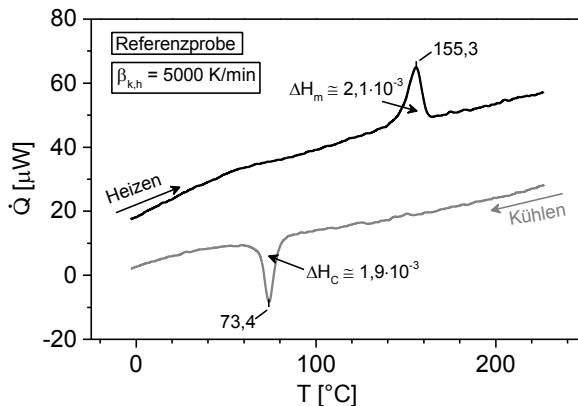
Lasersinter-Prozessfensters sind vor dem Hintergrund zu bewerten, dass insbesondere die Kristallisationstemperatur zusätzlich zum Effekt der Nachkondensation stark von der vorgegebenen Abkühlgeschwindigkeit abhängig ist. Es ist daher anzunehmen, dass das Prozessfenster für die Bauraumtemperatur in der Konsequenz aufgrund der geringen Abkühlgeschwindigkeiten im Prozess in Bezug auf die Absolutwerte kleiner ist.

Für die Standard-DSC ist abschließend anzumerken, dass die ermittelten thermischen Eigenschaften und ihre alterungsbedingten Veränderungen eine Abhängigkeit von der vorgegebenen Geschwindigkeit der Temperaturänderung (Heiz-/Kühlrate) besitzen. In Bezug auf den Lasersinterprozess ist anzunehmen, dass die Geschwindigkeit der Temperaturänderung infolge der Laserbelichtung in einer weitaus höheren Größenordnung liegt, wie Messergebnisse auf Basis der Thermografie von Wegner und Witt [WW12] zeigen. Die Standard-DSC ist aufgrund der Messanordnung tendenziell thermisch träge (thermische Leitfähigkeit und Wärmekapazität der Probeniegel, Wärmeübergangswiderstände), d.h. die Aufrechterhaltung der Temperaturgleichheit (Isothermie) während der Messung zwischen Probe und Referenz wird nach Gl. 2-4 mit zunehmender Geschwindigkeit der Temperaturänderung schwieriger. Die Untersuchung des Aufschmelzverhaltens in einer weitaus höheren Größenordnung der Temperaturänderungen ist somit bedingt durch das Messprinzip nicht möglich. Weiterführende Untersuchungen zur Abhängigkeit des Aufschmelzverhaltens der PA 12 Referenz und der Altpulver wurden aus diesem Grund mithilfe der Flash-DSC Methode durchgeführt.

#### **4.2.2 Flash-Dynamische Differenz Kalorimetrie**

Im Gegensatz zur Standard-DSC beruht die Flash-DSC [MP+11, IH+11, HI+11] der Fa. Mettler Toledo auf der Leistungskompensation. Die zu untersuchende Probe wird direkt auf dem „UFS 1“ Sensor appliziert. Aufgrund des Messprinzips, der Messanordnung sowie der geringen Probeneinwaagen (10 ng bis 1 µg) ist es möglich, sowohl das Aufschmelzverhalten in einem Heizratenbereich von bis zu 2.400.000 K/min als auch das Kristallisationsverhalten bei Kühlraten von bis zu 240.000 K/min bei einer maximalen Auflösung von 10 kHz zu untersuchen.

Die direkte Applikation der Probe auf dem Sensor bedingt zunächst ein sogenanntes Anschmelzen, d.h., dass die Probe hierbei mit einer definierten Heizrate zur Sicherstellung eines guten Wärmeübergangs direkt auf dem Sensor angeschmolzen wird. Diese Vorgehensweise führt allerdings dazu, dass die in der Probe gespeicherte Information über die ursprüngliche kristalline Struktur sowie ihre Veränderungen aufgrund der systematischen Alterung verloren gehen. Die im Anschluss beim Heizen gemessenen Probeneffekte sind demnach das Ergebnis der zuvor unter einer definierten, vorgegebenen Kühlrate entstandenen kristallinen Struktur. Die Konsequenz für das Aufschmelzverhalten ist exemplarisch für die Referenzprobe bei der 100fachen Heiz- und Kühlrate (5.000 K/min) der Standard-DSC in Abbildung 4.11 dargestellt.



**Abbildung 4.11: F-DSC für PA 12 Referenz;  
 Messprinzip bedingtes Aufschmelz- und Kristallisationsverhalten**

Abbildung 4.11 zeigt den Wärmestrom als Funktion der Temperatur, wobei in dem dargestellten Fall die Probe zuerst abgekühlt und anschließend aufgeschmolzen wurde. Die Schmelztemperatur und -enthalpie stellen demnach das Ergebnis der zuvor unter einer Kühlrate von 5000 K/min entstandenen kristallinen Struktur dar. Es ist zu erkennen (Abbildung 4.11), dass es aufgrund dieser Kühlrate zu einer signifikanten Kristallisationstemperaturniedrigung kommt. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, da die Kristallisation in einem Temperaturbereich stattfindet, welcher circa  $25^\circ\text{C}$  von der Glasübergangstemperatur  $T_g$  (PA 12;  $T_g \approx 50^\circ\text{C}$ ) entfernt ist. Darüber hinaus ist festzustellen, dass sowohl die Peaktemperaturen als auch die Umwandlungswärmen (Abbildung 4.11) merkliche Unterschiede zu den Ergebnissen der S-DSC aufweisen. Tabelle 4-5 stellt die wesentlichen Unterschiede zwischen S-DSC und F-DSC zur weiteren Diskussion gegenüber.

**Tabelle 4-5: Ergebnisvergleich S-DSC und F-DSC für PA 12 Referenz**

	$T_{pc}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$T_{pm}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$\Delta H_c$ [mJ]	$\Delta H_m$ [mJ]	$\Delta H_c$ [J/g]	$\Delta H_m$ [J/g]
S-DSC; $\beta_{k,h} = 50 \text{ K/min}$	135,0	178,0*	207,6	198,9*	50,9	53,3*
F-DSC; $\beta_{k,h} = 5.000 \text{ K/min}$	73,4	155,3	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	49,5**	54,9**

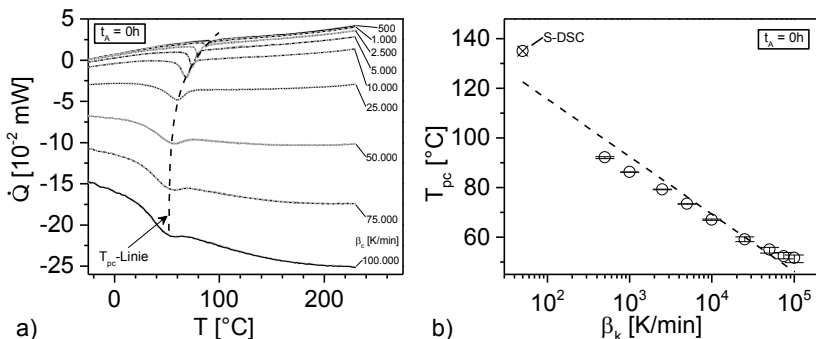
Tabelle 4-5 enthält für den Vergleich S-DSC Ergebnisse aus dem zweiten Heizen, da diese gleichermaßen wie bei der F-DSC das Resultat eines vorherigen Abkühlverhaltens repräsentieren. Weiterhin wurden die für die F-DSC angegebenen spezifischen Schmelz- und Kristallisationsenthalpien auf Basis eines Vergleichs zwischen absoluten und spezifischen Enthalpien berechnet, da die Bestimmung einer absoluten Probeneinwaage über eine Wägung nicht möglich ist. Bei der F-DSC betrug die Probeneinwaage der Referenzprobe demnach ca.  $36 \pm 11 \text{ ng}$ . Der angegebene Fehler, der bei der Untersuchung des Aufschmelz-

verhaltens nach vorheriger Abkühlung mit Kühlraten von 500 bis 100.000 K/min ermittelt wurde, resultiert aus der Schwankung der absoluten Schmelzenthalpien.

Betrachtet man zuerst die Unterschiede in Bezug auf die Kristallisationstemperatur (Tabelle 4-5), so ist zu beobachten, dass eine 100fache Erhöhung der Geschwindigkeit der Temperaturänderung zu einer Kristallisationstemperaturerniedrigung um 61,6 K führt. Die im Anschluss beim Aufheizen gemessene Schmelztemperatur ist um 22,7 K geringer als die in der S-DSC ermittelte. Die absoluten Enthalpien weisen einen um den Faktor  $10^5$  unterschiedlichen Wert auf, wohingegen die spezifischen Enthalpien nahezu vergleichbar sind. Insbesondere in Bezug auf die bei der F-DSC gemessene Schmelztemperatur ist anzunehmen, dass die merkliche Reduktion um 22,7 K im Vergleich zur S-DSC sowohl durch den Kristallisationsgrad der Probe (Abkühlbedingungen) als auch durch die vorgegebene Heizrate bedingt wird. Unter Verweis auf den Stand der Technik (Kapitel 2.1.2) kommt es gerade aufgrund einer höheren Heizrate dazu, dass der Probe deutlich weniger Zeit für Reorganisationsvorgänge beim Aufheizen zur Verfügung steht. In der Konsequenz verschiebt sich die Schmelztemperatur zu geringeren Temperaturen. Diese Annahme soll im Folgenden überprüft werden. Darüber hinaus ist die Verwertbarkeit der F-DSC Ergebnisse in der vorliegenden Form für den Lasersinterprozess gerade bei der Betrachtung des Ergebnisses zur Schmelztemperatur fraglich. Im weiteren Verlauf wird daher folgende Zielstellung verfolgt:

- Im ersten Schritt wird überprüft, ob die Abhängigkeit zwischen Kühlrate und Kristallisationstemperatur sowie -enthalpie eine Extrapolation auf den ursprünglichen kristallinen Zustand (S-DSC, 1.Heizen) zulässt,
- um im zweiten Schritt von diesem extrapolierten Zustand ausgehend das Aufschmelzverhalten unter prozessnahen Temperaturänderungen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss der Heizrate auf die Verschiebung der Schmelztemperatur durch Reorganisationsvorgänge getestet.

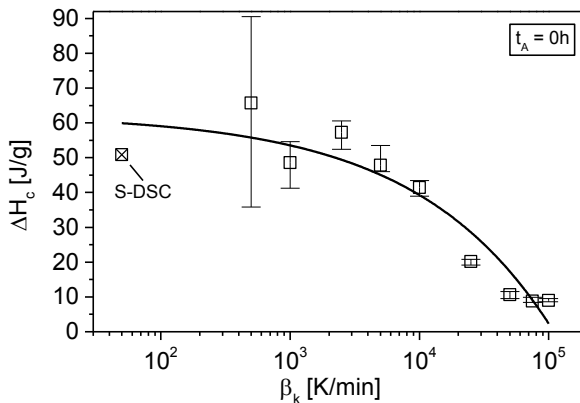
Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur- sowie enthalpie von der Kühlrate wurde diese sukzessive erhöht. Das kühlratenabhängige Verhalten ist in Abbildung 4.12 für die Referenzprobe dargestellt.



**Abbildung 4.12: F-DSC von PA 12 Referenz; a) Wärmestromkurven als Funktion der Temperatur; b)  $T_{pc}$  als Funktion der Kühlrate (halb-logarithmisch); (Streubereich aus 5 Abkühlkurven  $\triangleq$  in a) grauen Flächen und in b) Fehlerbalken)**

Abbildung 4.12 stellt die Konsequenz für die Kristallisationstemperatur durch eine sukzessiv zunehmende Kühlrate deutlich heraus. Mit zunehmender Kühlrate (Abbildung 4.12a) kommt es sowohl zu einer Verschiebung der Kristallisationstemperatur zu kleineren Temperaturen als auch zu einer Verbreiterung der Kristallisationspeaks. Beide Effekte sind auf den Einfluss der Zeit bzw. der Geschwindigkeit der Temperaturänderung zurückzuführen. Man erkennt deutlich, dass die Kristallisation bei einer Kühlrate von  $\beta_k = 100.000 \text{ K/min}$  fast vollständig unterdrückt ist. Bei einer halb-logarithmischen Auftragung der Kristallisationstemperatur  $T_{PC}$  als Funktion der Kühlrate  $\beta_k$  (Abbildung 4.12b) lässt sich ein nahezu linearer Zusammenhang herstellen, wobei eine Extrapolation auf die bei der S-DSC ermittelte Kristallisationstemperatur nicht zwingend erkennbar ist. Im Gegensatz hierzu weist die spezifische Kristallisationsenthalpie keinen linearen Zusammenhang zur Kühlrate auf (Abbildung 4.13).

Der Verlauf der Kristallisationsenthalpie mit zunehmender Kühlrate verhält sich in Anlehnung an Ergebnisse von Kolesov et al. [KM+11], die die Kristallisation von PA 6 unter Variation der Kühlrate untersuchten, ähnlich nichtlinear. Kolesov et al. beobachteten einen vergleichbaren Verlauf für ein PA 6 und kamen zum dem Schluss, dass dieses Verhalten die Abnahme des Anteils der geordneten, kristallinen Phase (Konformation) mit zunehmender Kühlrate widerspiegelt. Es ist anzunehmen, dass diese Interpretation für das PA 12 aufgrund dessen, dass das PA 12 wie das PA 6 ein aliphatisches, lineares Makromolekül ist, gleichermaßen zulässig ist.



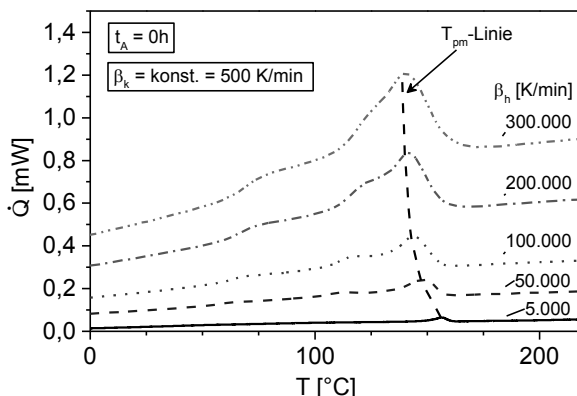
**Abbildung 4.13: F-DSC von PA 12 Referenz;  
Kristallisationsenthalpie als Funktion der Kühlrate**

Eine weitere Gemeinsamkeit zwischen PA 6 und PA 12 besteht in dem Methylen/Amid-Gruppen-Verhältnis und in der Anzahl der Methylen-Gruppen in der sich wiederholenden Einheit, die im Wesentlichen für die Entstehung von stabilen bzw. instabilen kristallinen Konformationen verantwortlich sind. Sowohl das Methylen/Amid-Gruppen-Verhältnis als auch die Anzahl der Methylen-Gruppen ist für beide Polyamid-Typen ungeradzahlig [RK12] und damit die Fähigkeit, Wasserstoffbrücken auszubilden, ähnlich. Das in Abbildung 4.13 dargestellte Ergebnis lässt daher einen zum PA 6 vergleichbaren Zusammenhang zwischen dem Enthalpieverlauf und dem Anteil der geordneten, kristallinen Phase zu. Im

Unterschied zum PA 6 ist allerdings anzunehmen, dass die für das PA 12 resultierende geringere Amid-Gruppen-Dichte – schwächere intermolekulare Wechselwirkung – eine höhere molekulare Beweglichkeit sowie eine im Unterschied zum PA 6 erhöhte Entropie bzw. geringere Perfektion der kristallinen Phase bedingt. In der Konsequenz ist für das PA 12 zu vermuten, dass das kühlratenabhängige Kristallisationsverhalten sowohl durch einen geringeren Anteil der geordneten, kristallinen Phase als auch durch seine schnellere Abnahme im Vergleich zum PA 6 gekennzeichnet ist.

Das zur Kristallisationsenthalpie dargestellte Ergebnis lässt in Bezug auf die zuvor definierte Zielstellung bereits die Schlussfolgerung zu, dass die Extrapolation auf den ursprünglichen kristallinen Zustand ( $\Delta H_m = 116,2 \text{ J/g}$ ; 1.Heizen), welcher mithilfe der S-DSC Methode (vgl. Abbildung 4.10) ermittelt wurde, nicht möglich ist. Die Extrapolation auf die Kühlrate von 0 K/min (Abbildung 4.13) liefert hierbei lediglich eine spezifische Kristallisationsenthalpie von circa 61 J/g. Aus Gründen der Energieerhaltung wäre zu erwarten, dass die Enthalpiebeträge für das Schmelzen und Kristallisieren nahezu identisch sind. Es ist daher anzunehmen, dass der Kristallisationsgrad, der bei der S-DSC eine Schmelzwärme von 116,2 J/g bedingt, unter der Vorgabe eines dynamischen Abkühlverhaltens bei der F-DSC nicht erreicht werden kann. In der Folge ist die Untersuchung des Aufschmelzverhaltens ausgehend von einem Zustand geringerer Kristallisationsenthalpie (geringerem Kristallisationsgrad) unter Lasersinter prozessnahen Temperaturänderungen auf Basis der F-DSC Ergebnisse nicht zielführend.

Im weiteren Verlauf erfolgt daher die Betrachtung zum Einfluss der Alterung auf das Aufschmelzverhalten unter prozessnahen Temperaturänderungen ausschließlich relativ zur Referenz, d.h. auf Basis eines Vergleichs. Hierbei soll überprüft werden, ob und in welcher Größenordnung die Alterung eine Schmelztemperaturerhöhung im Verhältnis zur Referenz verursacht. Der alterungsbedingte Einfluss wird auf Basis der Referenz und des Kunststoffpulvers mit der längsten Alterungszeit ( $t_A = 120h$ ) geprüft, da anzunehmen ist, dass diese Alterungszeit die für den Prozess kritischste Alterung bzw. Molmassenerhöhung bewirkt. Abbildung 4.14 stellt hierzu zuerst das heizratenabhängige Aufschmelzverhalten der Referenzprobe dar.

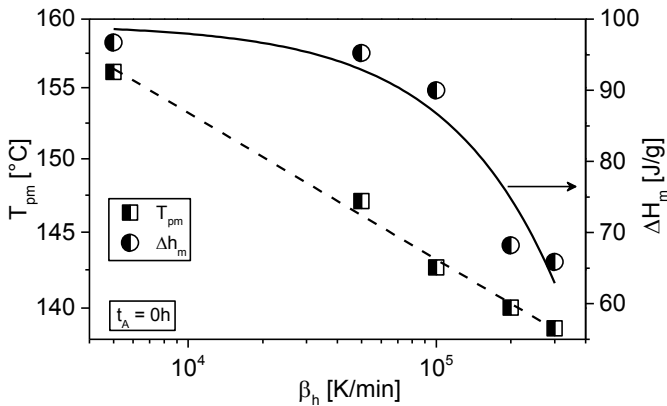


**Abbildung 4.14: F-DSC von PA 12 Referenz;  
Wärmestromkurven als Funktion der Temperatur**

Die Untersuchung des Aufschmelzverhaltens erfolgte bei Heizraten von bis zu 300.000 K/min bzw. 5.000 K/s. Diese Temperaturänderungen liegen innerhalb derer, die mithilfe der Thermografie von Wegner und Witt [WW12] ermittelt wurden. Zwischen den einzelnen Heizsegmenten (Wärmestromkurven in Abbildung 4.14) wurde die Probe jeweils mit einer konstanten Kühlrate von 500 K/min abgekühlt. Grundsätzlich ist zuerst mit steigender Temperatur eine Glasumwandlung in Form des Sprungs in der Wärmestromkurve im Temperaturbereich von 50 bis 100°C zu erkennen. Das Aufschmelzverhalten ist im Anschluss durch einen Schmelztemperaturpeak gekennzeichnet. Dieser Schmelzpeak weist darüber hinaus eine linksseitige Schulter auf, die mit zunehmender Heizrate in den Schmelzpeak übergeht. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmender Heizrate eine höhere differentielle Heizleistung notwendig ist.

Betrachtet man zunächst das heizratenabhängige Verhalten der Schmelztemperatur ( $T_{pm}$ -Linie), so fällt auf, dass sich die Schmelztemperatur mit zunehmender Heizrate zu tieferen Temperaturen verschiebt. Dieses Verhalten kann nach Illers [II74] auf Reorganisationsvorgänge der Probe beim Aufheizen zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass eine zunehmende Heizrate die Schmelztemperatur reduziert, hängt davon ab, wie viel Zeit der Probe für Reorganisation zur Verfügung gestellt wird. Bei einer kleineren Heizrate hat die Probe demnach mehr Zeit für Reorganisationsvorgänge, sodass sich kleine und/oder imperfekte, kristalline Strukturen vergrößern und damit die Schmelztemperatur hin zu höheren Temperaturen verschieben. Im Gegensatz hierzu hat eine Probe bei einer signifikant höheren Heizrate wesentlich weniger Zeit für Reorganisation. Folglich ist die Schmelztemperatur kleiner bzw. wird weniger zu höheren Temperaturen verschoben, wie in Abbildung 4.14 zu sehen ist. Die Wirkung der während des Aufheizens stattfindenden Reorganisation ist außerdem in der Veränderung der Peakschulter zu beobachten. Mit zunehmender Heizrate geht die ausgeprägte Schulter zusätzlich durch die Verschiebung des Schmelzpeaks zu kleineren Temperaturen nahezu vollständig in den Schmelzpeak über. In der Konsequenz begünstigt somit eine kleine Heizrate die zeitabhängigen Reorganisationsvorgänge in der Probe. Die Umwandlung einer instabilen, kristallinen Struktur in eine stabilere Struktur erfordert offensichtlich Arbeit in Form von Wärme. Dieser Vorgang ist demnach endothermer Natur und nicht mit der exothermen Phasenumwandlung – der Kristallisation – zu verwechseln. Die Abhängigkeiten der Schmelztemperaturen sowie der spezifischen Schmelzenthalpien von der Heizrate sind nachfolgend in Abbildung 4.15 aufgezeigt.

Bei halb-logarithmischer Auftragung ist zu erkennen, dass die Schmelztemperatur (Abbildung 4.15) nahezu linear (gestrichelte Trendlinie) mit zunehmender Heizrate abfällt, wohingegen die spezifischen Schmelzenthalpie durch einen zur Kristallisationsenthalpie vergleichbaren nichtlinearen Zusammenhang charakterisiert wird. Im Bereich der Heizratenvariation wird die Schmelztemperatur um circa 18 K und die Schmelzenthalpie um circa 29 J/g reduziert. Beide Effekte, d.h. sowohl die Abnahme der Schmelztemperatur als auch die Abnahme der Schmelzenthalpie, sind auf die zunehmende Heizrate und die in der Folge verringerte Reorganisation während des Aufheizens zurückzuführen. Darüber hinaus weist die beim Aufheizen zeitlich bedingte Reorganisation von kleinen und/oder imperfekten kristallinen Strukturen einen zum Kristallisationsverhalten vergleichbaren nichtlinearen Zusammenhang auf.



**Abbildung 4.15: F-DSC von PA 12 Referenz;  $T_{pm}$  und  $\Delta H_m$  als Funktion der Heizrate (halb-logarithmische Auftragung)**

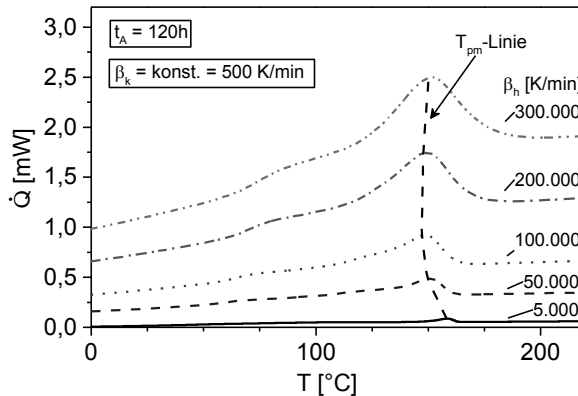
Eine Extrapolation auf S-DSC Werte ist aufgrund der unterschiedlichen Kühlraten und den damit bei unterschiedlichen Abkühlbedingungen resultierenden Kristallisationsgraden der Proben nicht zulässig.

Die bisherigen, dargestellten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass das Aufschmelzverhalten der Referenzprobe im Wesentlichen durch Reorganisationsvorgänge bestimmt wird. Mit zunehmender Heizrate kommt es in der Konsequenz zu einer Erniedrigung und nicht zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur. Dieser Effekt ist deutlich erkennbar und bestätigt die Feststellung von Illers [I174] und Ehrenstein et al. [ERT03], dass beim Aufheizen Reorganisationsvorgänge stattfinden und die Schmelztemperatur verschieben. Hierbei bedingt eine geringere Heizrate eine Schmelztemperaturerhöhung, während eine höhere Heizrate das Gegenteil bewirkt. Das heizratenabhängige Verhalten der Schmelzenthalpie spiegelt diese Abhängigkeit wieder. Bei einer höheren Heizrate steht der Probe weniger Zeit für Reorganisation zur Verfügung. Der Kristallisationsgrad ist demzufolge geringer und die Schmelzenthalpie damit kleiner.

Für das PA 12 Pulver mit der längsten Alterungszeit ( $t_A = 120h$ ) ist anzunehmen, dass gleichermaßen Reorganisationsvorgänge beim Aufheizen stattfinden. Im Unterschied zur Referenz ist allerdings zu erwarten, dass die durch die Alterung erhöhte Molmasse eine höhere Schmelztemperatur sowie eine geringere Schmelzenthalpie zur Folge hat. Zum Nachweis der Reorganisation werden zuerst die Wärmestromkurven herangezogen (Abbildung 4.16).

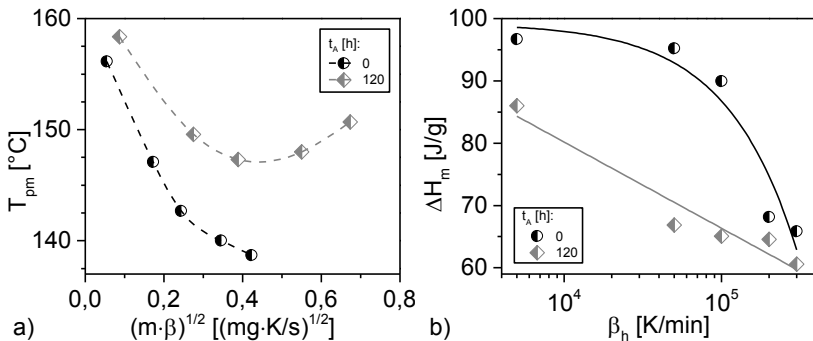
Zu erkennen ist ein zur Referenz vergleichbares heizratenabhängiges Verhalten. Die Probe mit der längsten Alterungszeit weist zuerst im Temperaturbereich von 50 bis  $100^{\circ}C$  eine Glasumwandlung auf. Mit zunehmender Temperatur ist die Wärmestromkurve durch den Schmelzpeak gekennzeichnet. Der Einfluss der Reorganisation auf die Verschiebung der Schmelztemperatur infolge einer zunehmenden Heizrate ist ebenso erkennbar. Im Unterschied zur Referenzprobe ist zu beobachten, dass sich die Schmelztemperaturerniedrigung mit zunehmender Heizrate geringfügig umkehrt. Sie verschiebt sich zunächst zu niedrigeren Temperaturen.





**Abbildung 4.16: F-DSC von PA 12 ( $t_A = 120h$ );  
 Wärmestromkurven als Funktion der Temperatur**

Ab einer Heizrate von 200.000 K/min kehrt sich der durch die Reorganisation bedingte Effekt um und die Schmelztemperatur nimmt leicht zu ( $T_{pm}$ -Linie). Im Vergleich zur Referenz ist anzunehmen, dass dieses Verhalten durch eine Wechselwirkung zwischen höherer Einwaage sowie höherer Molmasse verursacht wird. Die Gewährleistung nahezu identischer Einwaagen für die Untersuchung der thermischen Eigenschaften mithilfe der F-DSC ist schwierig, da die Bestimmung bzw. Kontrolle der Einwaage in dieser Größenordnung nicht möglich ist. Die Wirkung der Alterung auf die Veränderung der Schmelztemperatur wird daher zusätzlich durch den Effekt der im Vergleich zur Referenz höheren Einwaage überlagert. Ein direkter Vergleich der Schmelztemperaturen zwischen der Referenz und dem Pulver mit der längsten Alterungszeit ist damit nicht zulässig. Eine thermische Eigenschaft, die von der Einwaage sowie der Heizrate unabhängig ist, ist nach Schawe [Sc06b] die Gleichgewichts-Temperatur. Diese bestimmt sich mithilfe eines sogenannten Illers-Diagramms, bei dem die Schmelztemperatur als Funktion der Quadrat-Wurzel aus Einwaage und Heizrate aufgetragen wird. Steigt die Schmelztemperatur positiv, linear an, so kann die Gleichgewichts-Schmelztemperatur mithilfe dieses linearen Zusammenhangs schließlich aus der Extrapolation der Quadrat-Wurzel aus Einwaage und Heizrate auf den Wert 0 ermittelt werden, wie von Schawe beispielhaft in [Sc07] dargestellt. Der Vergleich zwischen der Referenzprobe und der Probe mit der längsten Alterungszeit erfolgt daher nachfolgend mithilfe des Illers-Diagramms (Abbildung 4.17a). Der Vergleich zwischen den spezifischen Schmelzenthalpien ist aufgrund der Normierung auf die Einwaage weiterhin zulässig und in Abbildung 4.17b dargestellt.



**Abbildung 4.17: Vergleich zwischen Referenz und PA 12 mit  $t_A = 120$ h;**  
**a) Illers-Diagramm (gestrichelte Linien  $\triangleq$  Trendlinien); b)  $\Delta H_m$  als Funktion der**  
**Heizrate (halb-logarithmische Auftragung)**

Beim Illers-Diagramm kennzeichnet nach Schawe [Sc06a] ein abfallender Kurvenverlauf Reorganisation, wohingegen ein ansteigender Kurvenverlauf das Aufschmelzverhalten stabiler kristalliner Strukturen repräsentiert. In Abbildung 4.17a ist zu erkennen, dass die Schmelztemperatur für die Referenz im gemessenen Heizratenbereich fällt, sodass dieses Verhalten ausschließlich durch Reorganisation bestimmt wird. Im Gegensatz hierzu sinkt die Schmelztemperatur für die Probe mit der längsten Alterungszeit auf ein Minimum und steigt im Anschluss wieder leicht an. Der Anstieg bei der Heizrate von 200.000 K/min (bei circa  $0,6 (\text{mg K/s})^{1/2}$ ) repräsentiert den Beginn des Übergangs in das Aufschmelzverhalten stabiler kristalliner Strukturen. Die Extrapolation auf eine Gleichgewichts-Schmelztemperatur ist aufgrund des vorliegenden Verhaltens sowohl für die Referenz als auch für das gealterte Pulver nicht durchführbar, da sie ausschließlich aus dem Aufschmelzverhalten der stabilen kristallinen Strukturen – d.h. einem positiv, linear ansteigenden Verhalten – ermittelt werden kann. Dieses Verhalten ist nur beim gealterten Pulver ansatzweise zu erkennen. Grundsätzlich weist das gealterte Pulver, wie vermutet, eine höhere Schmelztemperatur auf. In Bezug auf die Heizratenabhängigkeit ist festzustellen, dass der Abstand relativ zur Referenz mit zunehmender Quadratwurzel größer wird. Eine höhere Heizrate hat zudem eine größere Schmelztemperaturerhöhung zur Folge. Dieses Ergebnis lässt daher den Schluss zu, dass das Verhalten durch die Alterung (Molmassenerhöhung) bedingt wird. Ein zusätzlicher durch den Einfluss der Alterung verursachter Effekt ist der geringere Kristallisationsgrad, welcher sich in einer geringeren Kristallisationsenthalpie (Abbildung 4.17b) darstellt und bereits mithilfe der S-DSC (Abbildung 4.10) bestätigt werden konnte. Die spezifische Schmelzenthalpie ist im gesamten Heizratenbereich im Vergleich zur Referenz geringer. Interessant ist darüber hinaus, dass sich das heizratenabhängige Verhalten der Schmelzenthalpie des gealterten Pulvers von der Referenz deutlich unterscheidet. Die Schmelzenthalpie des gealterten Pulvers weist ein nahezu lineares Verhalten mit zunehmender Heizrate bei halb-logarithmischer Auftragung auf. Es ist anzunehmen, dass diese Veränderung im Zusammenhang mit der Molmassenerhöhung sowie der Verringerung der Molmassenverteilungsbreite steht. Demzufolge würde sich die Größenverteilung der kristallinen Strukturen von einer uneinheitlichen – nicht-

linearer Zusammenhang – hin zu einer weitestgehend einheitlichen – linearer Zusammenhang – Größenverteilung verändern.

Die Wirkung der Alterung auf die Veränderung der thermischen Eigenschaften als Folge der prozessbedingten Nachkondensation lässt sich unter Verwendung der F-DSC Methode grundsätzlich bestätigen. Die Alterung führt demnach zu einer Erhöhung der Schmelztemperatur sowie zu einem geringeren Kristallisationsgrad. Eine Verschiebung der Schmelztemperaturen zu höheren Temperaturen ist umso stärker bedingt, je höher die Geschwindigkeit der Temperaturänderung (Heizrate) ist. Das Aufschmelzverhalten sowie die Größenordnung der Schmelztemperaturerhöhung hängen jedoch vom Kristallisationsgrad der Probe ab, sodass in der Konsequenz eine Abschätzung eines zulässigen Verarbeitungstemperaturniveauminimums im Lasersinterprozess für ein gealtertes Pulver auf Basis der vorliegenden F-DSC Ergebnisse nicht erfolgen kann.

### 4.3 Thermorheologische Untersuchungen

Die Untersuchung der thermorheologischen Eigenschaften der PA 12 Kunststoffschmelze erfolgte unter Einsatz eines Schmelzindexmessgeräts (adaptiertes Dynisco Galaxy V) sowie eines Kapillarviskosimeters (Göttfert Rheograph 25). Die Zielstellung auf Basis der Schmelzindex-Messung bestand darin, den Einfluss der systematischen Alterung auf die Veränderung der rheologischen Eigenschaften nachzuweisen sowie die Anwendbarkeit der Methode zur Qualitätssicherung beim Lasersintern zu überprüfen. Zusätzlich sind Untersuchungen mithilfe des Kapillarviskosimeters durchgeführt worden, um die Unterschiede bei der rheologischen Prüfung zwischen der Vorgabe einer konstanten Druckdifferenz (Schmelzindex-Messung) und der Vorgabe eines konstanten Volumenstroms (Kapillarviskosimetrie) grundsätzlich aufzuzeigen.

#### 4.3.1 Schmelze-Volumenfließrate

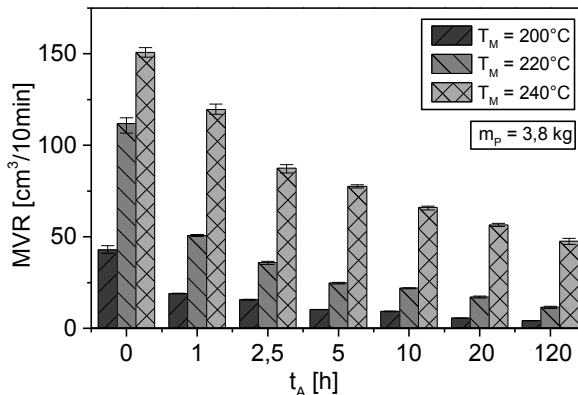
Die Untersuchung der thermorheologischen Eigenschaften mithilfe des Schmelzindexmessgeräts erfolgte auf Basis der Schmelze-Volumenfließrate (MVR). Diese zur Charakterisierung einer Kunststoffschmelze verwendete technologische Kenngröße wird über die Bestimmung des in einer festgelegten Zeit austretenden Schmelzevolumens ermittelt. Die zugrunde gelegten experimentellen Bedingungen sind nachfolgend in Tabelle 4-6 zusammengestellt.

**Tabelle 4-6: Experimentelle Bedingungen zur Bestimmung des MVR von Referenz und Altpulvern**

Alterungszeit	$t_A$	[h]	0/1/2,5/5/10/20/120
Messtemperatur	$T_M$	[°C]	200/220/240
Prüfgewicht	$m_P$	[kg]	3,5/5/12,5

Die Untersuchung zur Temperaturabhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze erfolgte demnach bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Darüber hinaus wurden drei unterschiedliche Prüfgewichte eingesetzt, um die Temperaturabhängigkeit nicht lediglich mithilfe einer Kenngröße (einem Messpunkt), sondern bei unterschiedlichen Volumenströmen (Schergeschwindigkeiten) zu bestimmen und damit zusätzlich das

schergeschwindigkeitsabhängige Fließverhalten zu ermitteln. Jeder Versuchspunkt, bestehend aus Alterungszeit, Messtemperatur und Prüfgewicht, wurde zur Bestimmung des Streubereichs mindestens drei Mal durchgeführt. Abbildung 4.18 stellt hierzu zuerst den MVR für die verschiedenen Alterungszeiten bei kleinstem Prüfgewicht dar.



**Abbildung 4.18: MVR von Referenz und Altpulvern;  $m_p = 3,8 \text{ kg}$**

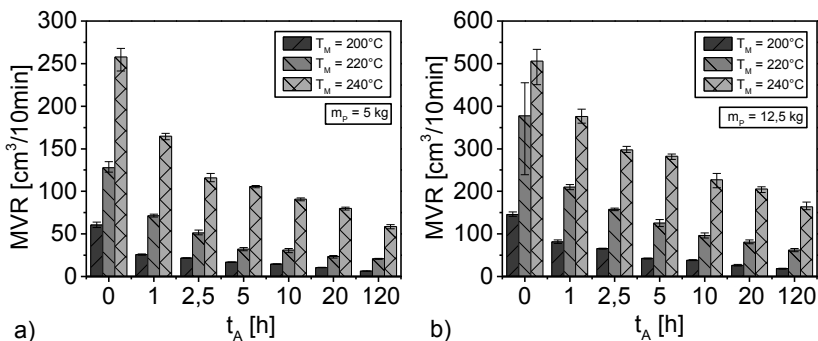
Je höher der MVR-Wert ist, desto niedrigviskoser ist die Kunststoffschmelze. Generell ist zu erkennen, dass eine höhere Temperatur zu einem höheren MVR führt. Die Abhängigkeit von der Alterungszeit ist des Weiteren deutlich zu beobachten. Der MVR nimmt innerhalb des Bereichs der untersuchten Alterungszeiten bei allen drei Temperaturen ausschließlich und kontinuierlich ab. Im Vergleich zum Streubereich der Referenz ist dieser Abfall des MVR infolge einer zunehmenden Alterungszeit signifikant. Darüber hinaus ist festzustellen, dass der alterungsbedingte Abfall des MVR ein unterschiedliches temperaturabhängiges Verhalten aufweist. Je geringer die Temperatur ist, desto stärker wirkt sich der Einfluss der Alterung auf das Niveau der Schmelze-Volumenfließrate aus. Bei einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  fällt der MVR um den Faktor von circa 10, wohingegen der MVR bei der Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  im Vergleich um den Faktor von circa 3 abnimmt.

Das in Abbildung 4.18 dargestellte Ergebnis zur Untersuchung des temperaturabhängigen Fließverhaltens auf Basis der Schmelzindexmessung und des MVRs lässt bereits den Schluss zu, dass die alterungsbedingte Abnahme des MVR auf den Einfluss der Nachkondensation (Molmassenerhöhung) zurückzuführen ist. In der Konsequenz kommt es zu einem Fließverhalten, das durch eine mit zunehmender Alterungszeit höherviskose Kunststoffschmelze gekennzeichnet ist. Das ermittelte alterungsbedingte Verhalten steht weiterhin in Konsistenz mit den zuvor dargestellten Ergebnissen und mit den Untersuchungsergebnissen von Pham, Dotchev et al. [PDY089, Gornet et al. [GD+02] und Kruth et al. [KL+07]. In allen drei Arbeiten wurde gleichermaßen eine Verschlechterung des Fließverhaltens auf Basis von Schmelzindex-Messungen festgestellt. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass der MVR fähig ist, alterungsbedingte Veränderungen anzuzeigen. Die geringe Streuung der MVR-Werte lässt zudem auf eine gute Wiederholgenauigkeit der Messung schließen. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ist die

Schlussfolgerung zulässig, dass sich die Schmelzindex-Methode demnach für den Einsatz zur Qualitätssicherung beim Lasersintern eignet.

In Ergänzung hierzu ist anzumerken, dass die Temperatur in der Lage ist, den Einfluss der Alterung auf das Fließverhalten zu steuern. Eine höhere Temperatur führt zu einer erhöhten molekularen Beweglichkeit, die die in der Folge der Nachkondensation geringere molekulare Beweglichkeit zum Teil kompensieren kann. Diese Kenntnis kann bei der Wiederverwendung von Altpulvern in Nachfolgeprozessen nützlich sein, um beispielsweise eine Verarbeitbarkeit über eine Erhöhung des Verarbeitungstemperaturniveaus wieder sicherzustellen.

Die für die Prüfgewichte von 5 und 12,5 kg ermittelten MVR-Werte weisen ein zum Prüfgewicht von 3,5 kg qualitativ vergleichbares Verhalten auf (Abbildung 4.19).

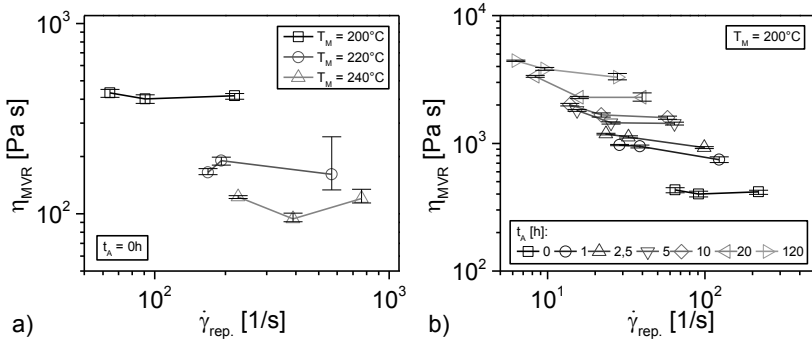


**Abbildung 4.19: MVR von Referenz und Altpulvern; a)  $m_P = 5$  kg; b)  $m_P = 12,5$  kg**

Bei einem höheren Prüfgewicht sind die MVR-Werte erwartungsgemäß höher. Insgesamt ist gleichermaßen ein signifikanter Einfluss der Alterung auf die Messergebnisse zu beobachten (Abbildung 4.19a und b). Die Alterung reduziert die MVR-Werte merklich.

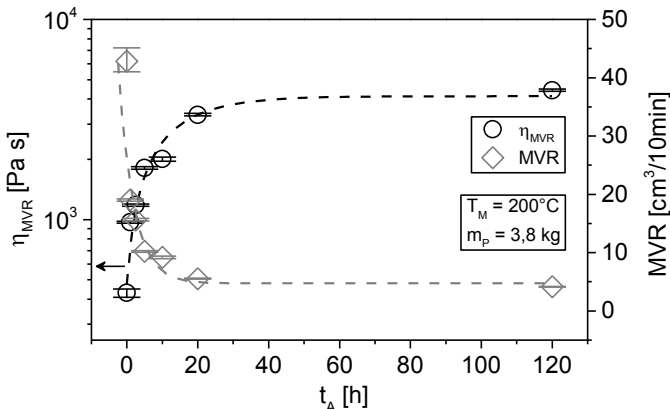
Die auf Basis der experimentellen Bedingungen ermittelten Ergebnisse (Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19) wurden zur weiteren Auswertung in eine repräsentative Viskosität [GL77] (nachfolgend  $\eta_{MVR}$ ) umgerechnet und in Abbildung 4.20 als Funktion der repräsentativen Schergeschwindigkeit dargestellt.

Obwohl das schergeschwindigkeitsabhängige Viskositätsverhalten zwar lediglich durch drei Messpunkte repräsentiert wird, sind die wesentlichen Effekte infolge der Messtemperatur und der Alterung nichtsdestotrotz deutlich zu erkennen. Das temperaturabhängige Viskositätsverhalten der Referenzprobe (Abbildung 4.20a) ist durch ein geringeres Viskositätsniveau bei einer höheren Messtemperatur gekennzeichnet, wohingegen der Einfluss der Alterung (Abbildung 4.20b) bei der Messtemperatur von  $200^\circ\text{C}$  zu einer signifikanten Viskositätserhöhung führt. Das temperaturabhängige Verhalten, das in Abbildung 4.20a exemplarisch für die Referenzprobe dargestellt ist, gilt repräsentativ für alle anderen Alterungszeiten. Die gemessenen Viskositätsfunktionen der Referenzprobe als auch der Altpulver weisen in einem Schergeschwindigkeitsbereich von circa 1 bis 1000  $1/\text{s}$  ein nahezu Newtonsches Fließverhalten auf, welches mit einem nach Blattmeier [B12] chemisch ähnlichem PA 12 (Vestamid L1600) vergleichbar ist (Viskositätskurven Vestamid L1600 siehe Anhang).



**Abbildung 4.20: MVR-Viskosität als Funktion der rep. Schergeschwindigkeit; a) Temperaturabhängigkeit der Referenz; b) Alterungsabhängigkeit bei  $T_M = \text{konst.}$**

Darüber hinaus ist die Wirkung der Messtemperatur und der Alterung hinsichtlich der Verschiebung der Viskositätsfunktionen deutlich zu beobachten. Die Temperaturerhöhung (Abbildung 4.20a) führt unter dem Einfluss der äußeren Scherspannung zu einer Verschiebung der Scherviskositätsfunktion zu niedrigeren Viskositätswerten und höheren Schergeschwindigkeiten. Der Einfluss der Alterung auf das scherviskose Verhalten erweist sich hierzu umgekehrt gleichsinnig. Eine längere Alterungszeit führt zu einer Verschiebung der Scherviskositätsfunktion zu höheren Viskositätswerten und niedrigeren Schergeschwindigkeiten. Die Wirkungsweise dieser Viskositätsänderung infolge der prozessbedingten Alterung ist beispielhaft für eine Kombination aus Temperatur und Prüfgewicht nachfolgend hervorgehoben.



**Abbildung 4.21: MVR-Viskosität und MVR als Funktion der Alterungszeit (gestrichelte Linien  $\hat{=}$  Trendlinien)**

Eine höherviskose Kunststoffschmelze verfügt über einen niedrigeren MVR bzw. weist eine höhere Viskosität auf. Die Wirkungsweise der prozessbedingten Alterung (Abbildung 4.21) ist in einer signifikanten Viskositätserhöhung zu beobachten. Innerhalb einer Alterungszeit von bis zu 20 Stunden steigt die Viskosität stark an

und verbleibt im weiteren Verlauf bis zur Alterungszeit von 120 Stunden auf einem nahezu unveränderten Viskositätsniveau. Der Verlauf der Viskositätserhöhung ist innerhalb der betrachteten Alterungszeiten durch ein exponentielles, gegen einen Grenzwert strebendes, irreversibles Verhalten gekennzeichnet.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die prozessbedingte Alterung zu einer signifikanten Veränderung der rheologischen Eigenschaften der PA 12 Kunststoffschmelze führt. Die Schlussfolgerung, dass der in Abbildung 4.21 dargestellte Verlauf der Viskositätsänderung das Verhalten des chemischen Alterungsvorgangs (Nachkondensation in der Festphase) als Folge der Prozessbedingungen beim Lasersintern (äußere Alterungsursache) widerspiegelt bzw. bei einer Alterungstemperatur (Pulverbetttemperatur) nahe der Schmelztemperatur des PA 12 und inerten Bedingungen charakteristisch ist, ist zulässig. Die in Abbildung 4.21 dargestellte alterungsbedingte Eigenschaftsänderung ist im Vergleich zur Änderung der Lichtintensität (Chemilumineszenz Abbildung 3.7) in Bezug auf ihren Verlauf qualitativ nahezu identisch, was die aus dem Intensitätsverlauf vermutete Nachkondensation bestätigt. Die Wirkung der Alterung auf die Verschiebung der Viskositätsfunktion stellt sich qualitativ als exponentieller Zusammenhang dar. Aufgrund des Messprinzips der Schmelzindexmessung (konstante Druckdifferenz) ist das ermittelte Viskositätsniveau allerdings zusätzlich zum Einfluss der Alterung durch den Einlaufdruckverlust überlagert. Das ermittelte Viskositätsniveau ist daher quantitativ nicht ausschließlich auf den Einfluss der Alterung zurückzuführen, sondern wird vom elastischen Einlaufdruckverlust überlagert bzw. um diesen zusätzlich erhöht.

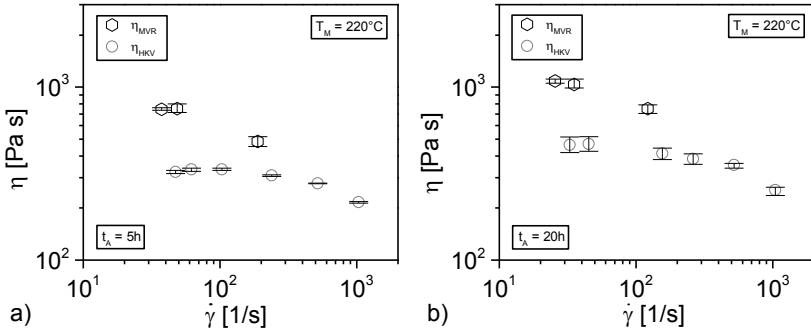
Dieser Sachverhalt soll nachfolgend aufgezeigt und das gemessene, nahezu Newtonsche Fließverhalten im vergleichbaren Schergeschwindigkeitsbereich bestätigt werden.

#### **4.3.2 Hochdruckkapillarviskosimetrie**

Die Hochdruckkapillarviskosimetrie (HKV) erfolgte nicht für jede Alterungszeit, sondern lediglich beispielhaft auf Basis von zwei Pulvern mit einer Alterungszeit von 5 und 20 Stunden. Diese Pulver repräsentieren je einen Alterungszustand im Bereich starker und im Bereich nahezu unveränderlicher Eigenschaftsveränderungen. Die mithilfe des Hochdruckkapillarviskosimeters ermittelten Viskositäten wurden des Weiteren nach Rabinowitsch (Schergeschwindigkeitskorrektur) und Bagley (Schubspannungskorrektur) korrigiert. Abbildung 4.22 stellt den Vergleich zwischen MVR und HKV dar.

Sowohl beim Pulver mit der Alterungszeit von 5 als auch 20 Stunden ist deutlich zu erkennen, dass die mithilfe des Schmelzindexmessgeräts ermittelte Viskosität im Vergleich zum Viskositätsniveau, welches auf Basis der HKV-Messungen bestimmt wurde, höher ist. Wie bereits im Stand der Technik unter Kap.2.1.3 ausgeführt, entzieht sich die Schmelzindexmessung einer Korrektur des elastischen Einlaufdruckverlustes aufgrund der sich durch die Messbedingungen ergebenden konstanten Druckdifferenz. In der Folge sind die auf Basis der Schmelzindexmessung berechneten Viskositäten insbesondere durch die kurze Düse bei der Schmelzindexmessung höher als die mit einem Hochdruckkapillarviskosimeter ermittelten und nach Bagley korrigierten Viskositäten. Betrachtet man den Viskositätsverlauf ( $\eta_{HKV}$  Abbildung 4.22a und b), so kann das im

Schergeschwindigkeitsbereich bis 1000 1/s gemessene Fließverhalten als ein nahezu Newtonsches Fließverhalten bestätigt werden.



**Abbildung 4.22: Viskositätsvergleich MVR und HKV bei  $T_M = \text{konst.}$ ;  
a)  $t_A=5\text{h}$ ; b)  $t_A=20\text{h}$**

Die Verwendung der Schmelzindexmessung zur Qualitätskontrolle und -sicherung beim Lasersintern ist beispielsweise als Qualitätskriterium für die Verarbeitbarkeit von PA 12 Pulvern trotz des Fehlers – Abstand zwischen  $\eta_{MVR}$  und  $\eta_{HKV}$  – hinsichtlich der Höhe der Viskosität zielführend, da die Beurteilung dieses Kriteriums letztendlich über die Korrelation von Viskosität zu den Anforderungen an das generativ gefertigte Bauteil erfolgen muss. Hierzu sind Absolutwerte nicht zwingend notwendig. Aufgrund dieses Viskositätsverlaufs kann des Weiteren angenommen werden, dass die auf Basis der Hochdruckkapillarviskosimetrie ermittelten Viskositäten nicht mit der komplexen Viskosität übereinstimmen. Demnach ist zu schlussfolgern, dass die bekannte Cox-Merz-Relation [CM58] für das PA 12, das ein thermorheologisch komplexes Fließverhalten aufweist (vgl. Kap.3.1, Abbildung 3.2), nicht zutrifft.



## 5. Materialmodellbildung für thermorheologisch komplexes Verhalten

Die auf Basis der systematischen Alterung des PA 12 Kunststoffpulvers und der aus den Untersuchungen der prozess- und bauteilbestimmenden Materialeigenschaften gewonnenen Erkenntnisse stellen deutlich heraus, dass der Einfluss der prozessbedingten Alterung auf die Veränderung der rheologischen Eigenschaften gegenüber den Veränderungen der Pulverform, -größe und -größenverteilung sowie den thermischen Eigenschaften dominierend ist. Aufgrund dessen ist in Bezug auf den Einfluss der Materialeigenschaften zu erwarten, dass der drucklose Lasersinterprozess sowie die Bauteile im Wesentlichen von den rheologischen Eigenschaften der Kunststoffschmelze und ihren Veränderungen infolge der Alterung abhängig sind.

Im nachfolgenden Verlauf soll daher zuerst das Wissen über die qualitative und quantitative Veränderung der thermorheologischen Eigenschaften (vgl. Kap.4.3) genutzt werden. Ziel ist es, das infolge der Alterung bedingte thermorheologisch komplexe Fließverhalten modellhaft zu beschreiben und das Modell im Hinblick auf eine qualitätsgesicherte Fertigung im Sinne einer modellbasierten Qualitätsregelung zur Verbesserung der Prozessbeherrschbarkeit und -kontrolle – zur Streuungsreduktion von Prozess- und Bauteileigenschaften – anzuwenden.

Im ersten Schritt besteht die wesentliche Anforderung darin, ein Modell zu entwickeln, das die zugrunde gelegten Daten in eine Masterkurve überführt, sodass die Wirkung der prozessbedingten Alterung und damit das thermorheologisch komplexe Materialverhalten beschreibbar und vorhersagbar wird. Das Modell soll des Weiteren der folgenden physikalisch-chemischen Interpretation genügen:

Das beim Lasersintern verwendete PA 12 Kunststoffpulver unterliegt, bedingt durch die hohe Pulverbetttemperatur sowie durch die inerte Atmosphäre und die langen Prozessdauern, einer Festphasen-Nachkondensation als Alterungsvorgang, die nachfolgend auch als Strukturänderung bezeichnet wird. Diese Prozessbedingungen verursachen eine Molmassenerhöhung des PA 12, bei der sich zwei Makromoleküle gleichen monomeren Aufbaus zu einem längeren kombinieren (Kettenwachstum). Das fortschreitende Kettenwachstum verursacht eine zunehmend geringere Beweglichkeit der Makromoleküle, sodass die Strukturänderung zum Erliegen kommt.

Bei dem thermorheologisch komplexen Materialverhalten kommt es in der Konsequenz zu einer Viskositätserhöhung, zur Erhöhung der Nullviskosität sowie der sogenannten charakteristischen Übergangszeit.

An die Modellierung des thermorheologisch komplexen Materialverhaltens, das der physikalisch-chemischen Interpretation folgt, werden folgende Anforderungen gestellt:

die Beschreibung

- des scherabhängigen Fließverhaltens,
- der Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens und

- der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Viskositätserhöhung als Folge der prozessbedingten Strukturänderung.

Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen berechnet das Modell eine Viskosität als Ergebnis. Die Kenntnis dieser ist die Voraussetzung, um eine Abweichung und eine zugunsten einer optimierten Prozessführung und Bauteilqualität gegebenenfalls erforderliche Korrektur vornehmen zu können.

### 5.1 Modellierung des scherabhängigen Fließverhaltens

Das scherabhängige Fließverhalten von PA 12 ist sowohl durch ein nahezu Newtonsches Fließverhalten bei geringen Schergeschwindigkeiten als auch durch ein ausgeprägtes scherentzähendes Fließverhalten bei hohen Schergeschwindigkeiten gekennzeichnet. Zur Modellierung dieses Fließverhaltens wird daher das sogenannte Carreau-Modell [CKC97] verwendet. Dieses Modell bildet das scherabhängige Fließverhalten insbesondere für kleine Schergeschwindigkeiten (1.Newtonsches Plateau) sowie den scherentzähenden Fließbereich bei höheren Schergeschwindigkeiten ab. Es weist demzufolge eine gute Übereinstimmung mit dem zur PA 12 Kunststoffschmelze beobachteten scherabhängigen Fließverhalten auf. Darüber hinaus beschreibt es den für den Lasersinterprozess relevanten Fließbereich, der insbesondere die Entstehung der Schmelzeschicht durch viskoses Fließen und demnach den Sinterprozess bestimmt. Berechnungen von Rosenzwei und Narkis [RN81] zeigen in diesem Zusammenhang, dass der Sinterprozess bei sehr kleinen Schergeschwindigkeiten und damit im 1.Newtonschen Plateau stattfindet. Für das Carreau-Modell gilt

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (K \cdot \dot{\gamma})]^{m_c}} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Das Modell beinhaltet drei Parameter zur Beschreibung des scherabhängigen Fließverhaltens:

- $\eta_0$  [Pa s] Nullviskosität,
- $K$  [s] charakteristische Übergangszeit und
- den Viskositätsexponenten  $m_c$  [-].

Nach Carreau et al. [CKC97] sagt Gl. 5-1 für  $\dot{\gamma} \rightarrow 0$  eine Nullviskosität vorher. Diese Gleichung wird zur Modellierung des scherabhängigen Fließverhaltens der PA 12 Kunststoffschmelze, welches unter Einsatz der Schmelzindexmessung ermittelt wurde, verwendet. Die Nullviskosität in Gl. 5-1 repräsentiert das Viskositätsniveau des 1.Newtonschen Plateaus und ist darüber hinaus proportional zum Gewichtsmittel der Molmasse  $\bar{M}_w$ . Diese rheologische Eigenschaft steht somit in einer direkten Beziehung zur Struktur des Polymeren. Die sogenannte Mark-Houwink Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang [Ma94]

$$\eta_0 \sim \bar{M}_w^a \quad \text{Gl. 5-2}$$

mit a Exponent [-].

Prozessbedingt führt die Alterung zu einer Molmassenerhöhung und demnach nach Gl. 5-2 zu einer Erhöhung der Nullviskosität. Es konnte gezeigt werden, dass es darüber hinaus zu einer Änderung der Molmassenverteilungsbreite kommt, die in

der Folge zusätzlich das scherabhängige Fließverhalten bestimmt. Die Gültigkeit von Gl. 5-2 ist dennoch hierdurch nicht verletzt, da die Nullviskosität nach Dealy und Wissbrun [DW99] oder nach Münstedt [Mü11] für lineare Polymere relativ unabhängig von der Molmassenverteilungsbreite ist. Diese Eigenschaft trifft für das PA 12 zu.

## 5.2 Modellierung der Zeit- und Temperaturabhängigkeit

Eine höhere Temperatur verschiebt die Viskositätsfunktion zu kleineren Werten und zu höheren Schergeschwindigkeiten. Diese Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens konnte für alle Alterungszeiten beobachtet werden. Darüber hinaus führt, zusätzlich zum Einfluss der Temperatur, der kombinierte Einfluss aus Zeit und Temperatur zu einer Viskositätssteigerung infolge der Strukturänderung des PA 12. Die Herausforderung besteht folglich darin, diese gegenläufigen Effekte getrennt zu beschreiben.

Nachfolgend wird dieser Sachverhalt anhand des temperaturabhängigen Fließverhaltens von zwei PA 12 Proben unterschiedlicher Alterungsdauer aufgezeigt.

### 5.2.1 Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens

Abbildung 5.1 stellt hierzu die Viskosität als Funktion der repräsentativen Schergeschwindigkeit für die Referenz sowie für die Probe mit der längsten Alterungszeit dar.

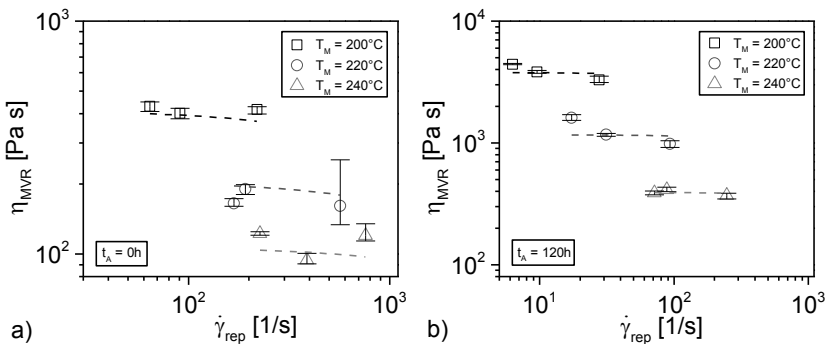
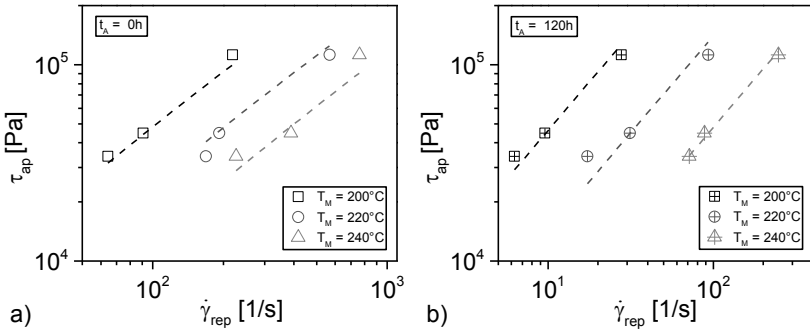


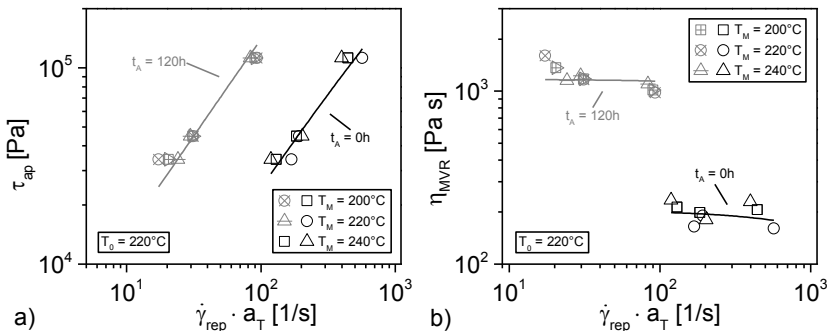
Abbildung 5.1: Viskositätskurven; a)  $t_A=0h$ ; b)  $t_A=120h$

Der Einfluss der Messtemperatur auf die Verschiebung der Viskosität ist deutlich zu erkennen. Sowohl bei der Referenz als auch beim gealterten Pulver führt eine Erhöhung der Messtemperatur zu einer Verschiebung der Viskosität zu niedrigeren Werten und zu höheren Schergeschwindigkeiten. Die erhöhte Messtemperatur bedingt eine höhere molekulare Beweglichkeit, die unter dem Einfluss einer äußeren Scherspannung die Viskosität herabsetzt sowie zu höheren Schergeschwindigkeiten verschiebt. Dieser Zusammenhang wird nachfolgend zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit genutzt, um unter Anwendung des ZTV-Prinzips zu einer temperaturunabhängigen Darstellung in Form einer Masterkurve zu kommen. Die Anwendung des ZTV-Prinzips erfolgt unter Verwendung der Fließkurven. Hierzu werden aus den Viskositätswerten die zugehörigen Schubspannungswerte berechnet und als Funktion der Schergeschwindigkeit aufgetragen (Abbildung 5.2a und b).



**Abbildung 5.2: Fließkurven; a)  $t_A=0h$ ; b)  $t_A=120h$**

Die Anwendung des ZTV-Prinzips erfolgt, indem die Fließkurven entlang einer Linie gleicher Schubspannung, d.h. parallel zur Schergeschwindigkeitsachse, zu einer Referenzkurve mit der Referenztemperatur  $T_0$  mithilfe der Zeit(Schergeschwindigkeit)-Temperatur-Verschiebungsfunktion ( $\log(a_T)$  Gl. 2-13) verschoben werden. Das Ergebnis der Anwendung des ZTV-Prinzips ist in Abbildung 5.3 dargestellt.



**Abbildung 5.3: Zur Referenztemperatur  $T_0$  verschobene a) Fließkurven und b) Viskositätskurven**

Es ist zu erkennen (Abbildung 5.3b), dass die Veränderungen in der Viskositätsfunktion mit der Temperatur nicht alleine durch den Zeit(Schergeschwindigkeit)-Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T$  (nachfolgend Temperatur-Verschiebungsfaktor) beschrieben werden können. Es liegt thermorheologisch komplexes Verhalten vor, da sich die Fließ- und Viskositätskurven jeweils nur separat für die unterschiedlichen Alterungszeiten auf die Kurven bei der Referenztemperatur  $T_0$  verschieben lassen. Die Ursache hierfür ist auf die prozessbedingte Strukturänderung des PA 12 zurückzuführen. Dieser Einfluss soll im Weiteren unter Verwendung eines zusätzlichen Verschiebungsfaktors berücksichtigt werden.

### 5.2.2 Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Strukturänderung

Der Einfluss der zeit- und temperaturabhängigen Strukturänderung auf die Veränderung des scherabhängigen Fließverhaltens wird in Übereinstimmung mit

den experimentellen Ergebnissen sowie der physikalisch-chemischen Interpretation der Strukturänderung berücksichtigt. Die Pulverbetttemperatur (Alterungstemperatur) initiiert die Strukturänderung und deren Geschwindigkeit sowie Fortschritt werden wiederum infolge der Dauer des Bauprozesses (Alterungszeit) bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse haben vor allem gezeigt, dass der kombinierte Einfluss aus Alterungszeit und -temperatur zu einem Viskositätsanstieg führt, der durch das folgende Verhalten gekennzeichnet ist:

- exponentiell,
- gegen einen Grenzwert strebend und
- irreversibel.

In Bezug auf dieses Verhalten ist des Weiteren anzunehmen, dass sowohl eine längere Alterungszeit als auch eine höhere Alterungstemperatur einen stärkeren Anstieg der Viskosität zur Folge hat. In dieser Konsequenz ist weiterhin unter Verweis auf die Ergebnisse zur Oszillationsrheometrie zu erwarten, dass die Strukturänderung sowohl in der Festphase als auch in der Schmelze stattfindet, d.h., dass es während der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften zu einer weiteren Viskositätserrhöhung kommt. Die Beschreibung dieser Effekte mithilfe eines thermorheologischen Materialmodells unter Verwendung eines zusätzlichen Verschiebungsfaktors muss demnach eine Strukturänderung durch Nachkondensation

- in der Festphase, infolge des kombinierten Einflusses aus Alterungszeit und -temperatur und
- in der Schmelzephase, infolge des kombinierten Einflusses aus Messzeit und -temperatur

gleichermaßen berücksichtigen.

Eine weitere Konsequenz, die sich aus der Strukturänderung ergibt, betrifft das scherabhängige Fließverhalten selbst. Die Strukturänderung führt nach Gl. 5-2 nicht nur zu einer Zunahme der Nullviskosität, sondern auch zu einer Zunahme der charakteristischen Übergangszeit  $K$  (Gl. 5-1), die den Übergang vom Newtonschen zum scherentzähendem Fließverhalten kennzeichnet. In diesem Zusammenhang bedeutet eine Erhöhung der charakteristischen Zeit eine Verschiebung der Viskositätsfunktion zu kleineren Schergeschwindigkeiten. Der Übergangsbereich selbst ist von der Molekulargewichtsverteilung abhängig. Bei einer Abnahme der Molekulargewichtsverteilungsbreite, wie bereits für das PA 12 mithilfe der Oszillationsrheometrie nachgewiesen, wird der Übergangsbereich kleiner und damit der Bereich mit Newtonschen Fließbereich größer. Die Beschreibung dieser Zusammenhänge im Hinblick auf das scherabhängige Fließverhalten unter Verwendung eines zusätzlichen Verschiebungsfaktors erfordert:

eine Verschiebung

- der Nullviskosität  $\eta_0$  sowie
- der charakteristischen Übergangszeit  $K$ .

Zur Berücksichtigung der genannten zeit- und temperaturabhängigen Effekte in Bezug auf die Strukturänderung wird ein Verschiebungsfaktor eingeführt, der

nachfolgend als Strukturänderung-Verschiebungsfaktor bezeichnet und mit dem Formelzeichen  $a_{SC}$  (SC: engl. für Structural Change) notiert wird. Im Zusammenhang mit diesem Verschiebungsfaktor werden darüber hinaus folgende Fälle unterschieden

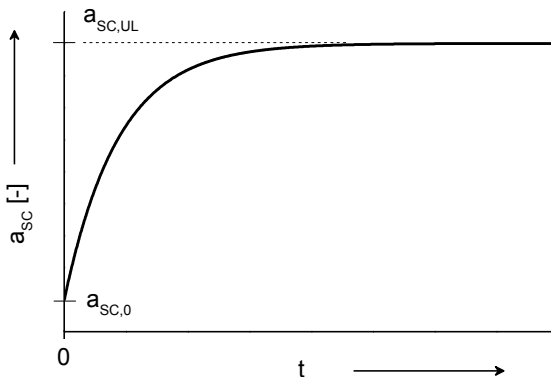
- (1) für  $t = 0 \rightarrow a_{SC} = 1$
- (2) für  $t \neq 0 \rightarrow a_{SC} > 1$
- (3) für  $t \rightarrow \infty \rightarrow a_{SC} = a_{SC,UL}$

mit  $a_{SC,UL}$  [–] oberer Grenze der Strukturänderung (UL: engl. Upper Limit). In dem Fall, dass keine Strukturänderung stattfindet (Fall 1), kommt es zu keiner Verschiebung der Nullviskosität und der charakteristischen Übergangszeit. Ist das Materialverhalten einer Strukturänderung unterworfen (Fall 2), so kommt es zu einer Erhöhung der Nullviskosität sowie der charakteristischen Übergangszeit. Die Erhöhung wird beim Erreichen der oberen Grenze  $a_{SC,UL}$  (Fall 3) beendet.

Diese Fallunterscheidungen entsprechen den experimentellen Beobachtungen sowie der physikalisch-chemischen Interpretation der Strukturänderung. Die funktionale Beschreibung der Strukturänderung erfolgt auf Basis eines exponentiellen Zusammenhangs. Hierbei wird vereinfachend angenommen, dass sich das Zeitverhalten der Strukturänderung in Analogie zum Zeitverhalten der Produktkonzentration bei einer Reaktion einfacher Art verhält und somit der funktionale Zusammenhang für den Strukturänderung-Verschiebungsfaktor  $a_{SC}$  unter Verwendung von  $a_{SC,UL}$  wie folgt definiert werden kann

$$a_{SC} = f(t) = a_{SC,UL} - a_{SC,0} \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{Gl. 5-3}$$

mit  $a_{SC,UL}$  [–] für  $t \rightarrow \infty$ ,  $a_{SC,0}$  [–] Anfangswert der Strukturänderung und  $k$  [1/s] Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Das Zeitverhalten entsprechend Gl. 5-3 ist nachfolgend in Abbildung 5.4 veranschaulicht.



**Abbildung 5.4: Zeitverhalten des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors  
( $T=\text{konst.}$ )**

Dieses Verhalten der Strukturänderung genügt bereits den Anforderungen hinsichtlich Fall 2 und 3. Der Strukturänderung-Verschiebungsfaktor  $a_{SC}$  ist für

$t \neq 0$  größer als 1 und strebt für  $t \rightarrow \infty$  dem Grenzwert der Strukturänderung entgegen. Gl. 5-3 entspricht schließlich der Anforderung des ersten Falls, wenn für  $a_{SC,0} = a_{SC,UL} - 1$  gilt. Somit folgt für das Zeitverhalten der Strukturänderung nach Einsetzen in Gl. 5-3

$$a_{SC} = f(t) = a_{SC,UL} - (a_{SC,UL} - 1) \cdot \exp(-k \cdot t) \quad \text{Gl. 5-4}$$

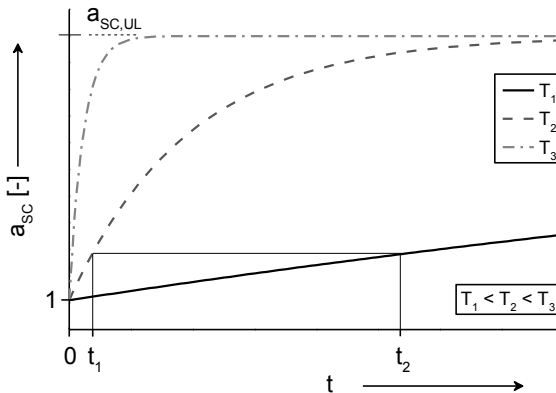
Dieser funktionale Zusammenhang erfüllt schließlich alle Anforderung an die Strukturänderung, die im Zusammenhang mit den Fallunterscheidungen bezüglich eines reinen Zeitverhaltens diskutiert wurden. Die zusätzliche Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Strukturänderung erfolgt in Anlehnung an das Vorgehen von Chen et al. [CBG96] unter Verwendung der Arrhenius Gleichung

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{R \cdot T}\right) \quad \text{Gl. 5-5}$$

Das Einsetzen von Gl. 5-5 in Gl. 5-4 führt zum zeit- und temperaturabhängigen Strukturänderung-Verschiebungsfaktor

$$a_{SC} = f(t, T) = a_{SC,UL} - (a_{SC,UL} - 1) \cdot \exp\left(-t \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{R \cdot T}\right)\right) \quad \text{Gl. 5-6}$$

Im weiteren Verlaufen wird der prä-exponentielle Faktor  $A$  aus der Arrhenius Gleichung als eine Strukturänderungsrate mit dem Formelzeichen  $k_{0,SC}$  und der Einheit einer reziproken Zeit verwendet. Das zeit- und temperaturabhängige Verhalten des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors in Übereinstimmung mit Gl. 5-6 ist nachfolgend in Abbildung 5.5 veranschaulicht.



**Abbildung 5.5: Zeit- und Temperaturverhalten des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors**

Eine verlängerte Zeit sowie eine erhöhte Temperatur führen zu einem höheren Wert des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors und in der Folge zu einer Viskositäts-erhöhung entsprechend den experimentellen Beobachtungen zum thermorheologischen Verhalten und deren Veränderungen infolge der prozessbedingten Alterung. Darüber hinaus bedingt die Kombination aus der Zeit  $t_2$  und der Temperatur  $T_1$  den gleichen Wert der Strukturänderung  $a_{SC}$  wie eine Kombination

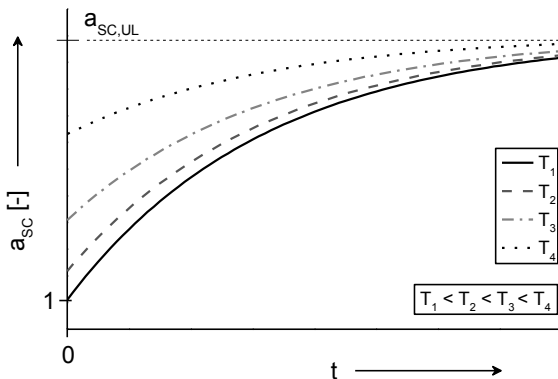
aus der Zeit  $t_1$  und der Temperatur  $T_2$ . Die Zeit und die Temperatur verhalten sich demnach gleichsinnig bezüglich der Wirkung auf die Strukturänderung. Diese Gleichsinnigkeit zwischen Zeit und Temperatur wird des Weiteren genutzt, um den Effekt der Nachkondensation sowohl in der Festphase als auch in der Schmelze abzubilden. In diesem Zusammenhang kann angenommen werden, dass der Mechanismus der Nachkondensation in der Festphase und in der Schmelze gleich ist und die Geschwindigkeit lediglich vom kombinierten Einfluss aus Zeit und Temperatur bestimmt wird. Es ist damit zulässig, die Änderung des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors in Festphase und Schmelze additiv zu beschreiben. Der Strukturänderung-Verschiebungsfaktor wird hierbei um einen zusätzlichen Betrag in der Schmelze gegenüber der Änderung in der Festphase angehoben. Die Additivität dieser Beiträge wird folgendermaßen formuliert

$$a_{SC} = f(t, T) = a_{SC,UL} - (a_{SC,UL} - 1) \cdot \exp\left(-k_{0,SC} \sum t_i \cdot \exp\left(-\frac{E_{0,SC}}{R \cdot T_i}\right)\right) \quad \text{Gl. 5-7}$$

mit  $t_i$  [s],  $T_i$  [K] partieller Zeit und Temperatur und  $E_{0,SC}$  [kJ/mol] Aktivierungsenergie der Strukturänderung. Die Übertragung dieser Summation in eine integrale Schreibweise führt zu

$$a_{SC} = f(t, T) = a_{SC,UL} - (a_{SC,UL} - 1) \cdot \exp\left(-k_{0,SC} \int \exp\left(-\frac{E_{0,SC}}{R \cdot T}\right) dt\right) \quad \text{Gl. 5-8}$$

Abbildung 5.6 verdeutlicht das Verhalten des Strukturänderungs-Verschiebungsfaktors, welcher durch eine Strukturänderung in Festphase sowie in der Schmelze bestimmt wird (Gl. 5-7).



**Abbildung 5.6: Zeit- und Temperaturverhalten des Strukturänderungs-Verschiebungsfaktors in Festphase und in Schmelze**

Die Strukturänderung (Nachkondensation) in der Schmelze stellt sich gegenüber der Festphasen-Nachkondensation insofern dar, als dass der Strukturänderung-Verschiebungsfaktor bereits für eine Zeit  $t = 0$  einen von 1 unterschiedlichen und höheren Wert aufweist.



### 5.3 Materialmodell für thermorheologisch komplexes Verhalten

In einer Erweiterung des Carreau-Modells führt schließlich die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens sowie der Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Strukturänderung zu der folgenden Schreibweise für ein Materialmodell mit thermorheologisch komplexem Verhalten

$$\eta(t, T, \dot{\gamma}) = \frac{\eta_0 \cdot a_T(T, T_0) \cdot a_{SC}(t, T)}{(1 + K \cdot a_T(T, T_0) \cdot a_{SC}(t, T) \cdot \dot{\gamma})^{m_c}} \quad \text{Gl. 5-9}$$

mit dem Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T[-]$

$$a_T(T, T_0) = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = \exp \left[ \frac{E_{0,T}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{Gl. 5-10}$$

und dem Strukturänderung-Verschiebungsfaktor  $a_{SC}[-]$  für Nachkondensation in der Festphase und in der Schmelze.

$$a_{SC} = f(t, T) = a_{SC,UL} - (a_{SC,UL} - 1) \cdot \exp \left( -k_{0,SC} \sum t_i \cdot \exp \left( -\frac{E_{0,SC}}{R \cdot T_i} \right) \right) \quad \text{Gl. 5-11}$$

Dieses Modell weist damit 7 Parameter auf, die nachfolgend in Tabelle 5-1 zusammengefasst dargestellt werden.

**Tabelle 5-1: Parameter des Materialmodells für thermorheologisch komplexes Verhalten**

$\eta_0$ [Pa s]	Nullviskosität
$K$ [s]	Charakteristische Übergangszeit
$m_c$ [-]	Viskositätsexponent
$a_{SC,UL}$ [-]	Obere Grenze der Strukturänderung
$k_{0,SC}$ [1/s]	Strukturänderungsrate
$E_{0,T}$ [kJ/mol]	Fließaktivierungsenergie
$E_{0,SC}$ [kJ/mol]	Aktivierungsenergie der Strukturänderung

Das Materialmodell wird im weiteren Verlauf auf die experimentellen Daten, die mithilfe der Schmelzindexmessung ermittelt wurden, angewendet und die Modellgüte bewertet, um im Anschluss die Modellgrenzen sowie die Übertragbarkeit des Modells auf den Lasersinterprozess für eine modellbasierte Qualitätsregelung zu validieren.

### 5.4 Modellanwendung und -güte

Die Anwendung des Modells erforderte im ersten Schritt die Bestimmung der Werte für die Modellparameter. Diese Bestimmung erfolgte auf Basis eines Genetischen Algorithmus (GA), dessen Prinzip auf Mutation und Selektion beruht. Während die Mutation die zufällige Variation der Modellparameter (Werte) darstellt, bestimmt die Summe der Fehlerquadrate den Ausgangspunkt für die Selektion der nächsten Parameterwerte mit dem Ziel, die Fehlerquadratsumme zu minimieren. Die Grundlage der Parameteroptimierung stellten die Daten aus der Schmelzindexmessung sowie die nachfolgenden Randbedingungen, die zur Berücksichtigung der

Strukturänderung (Nachkondensation) in der Festphase sowie in der Schmelze gesetzt wurden:

1. Nachkondensation in der Festphase, d.h. infolge der Prozessbedingungen, bei
  - Alterungstemperatur  $T_A = konst. = 174^\circ\text{C}$  und Alterungszeiten  $t_A$  nach Tabelle 3-1.
2. Nachkondensation in der Schmelze, d.h. während der Bestimmung der thermorheologischen Daten, bei
  - Messtemperaturen  $T_M$  nach Tabelle 4-6 und Messzeit  $t_M = konst. .$

Der Einfluss der Messzeit  $t_M$  auf die Nachkondensation in der Schmelze wurde nicht für jeden Versuchspunkt der Schmelzindexmessung einzeln, sondern in einer Näherung durch einen zeitlich gemittelten Einfluss berücksichtigt und ebenfalls mithilfe des GA optimiert. Der Viskositätsindex  $m_C$  wurde des Weiteren, aufgrund des nahezu Newtonschen Fließverhaltens des PA 12 im Schergeschwindigkeitsbereich der Schmelzindexmessung, vorab auf Basis von zusätzlichen HKV-Messungen bestimmt. Dieser Parameter wurde daher als einziger Parameter nicht GA-optimiert, sondern bei der Optimierung festgehalten. Die Werte für die Modellparameter, die mit dem GA unter den Randbedingungen ermittelt wurden, sind nachfolgend in Tabelle 5-2 angegeben.

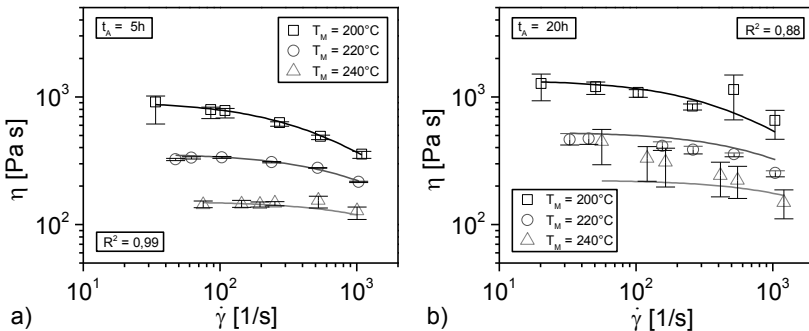
**Tabelle 5-2: Optimierte Modellparameter**

	Parameter	Einheit	Wert
1	$\eta_0$	[Pa s]	60,03
2	K	[s]	$2,48 \cdot 10^{-4}$
3*	$m_C$	[-]	0,82
4	$E_{0,T}$	[kJ/mol]	110,4
5	$a_{SC,UL}$	[-]	21,74
6	$k_{0,SC}$	[1/s]	$7,34 \cdot 10^3$
7	$E_{0,SC}$	[kJ/mol]	71,8
8	$t_m$	[s]	634,5

\*) durch zusätzliche HKV-Messungen bestimmt

Das scherabhängige Fließverhalten wird von Parameter 1 - 3, die Temperaturabhängigkeit des Fließverhaltens von Parameter 4 und die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Strukturänderung in Festphase und in Schmelze von Parameter 5 - 8 bestimmt.

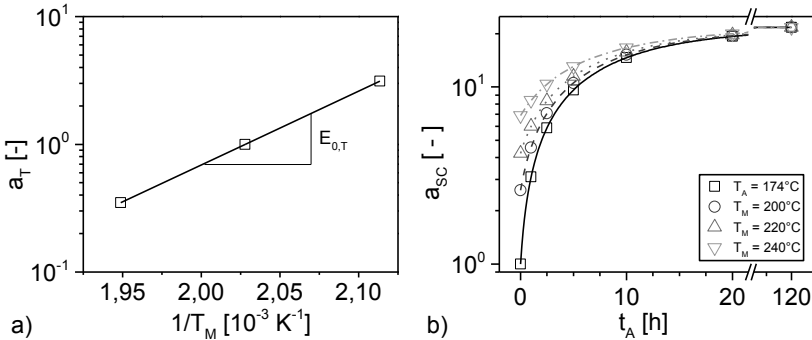
Das Optimierungsergebnis wurde als Erstes für das scher- und temperaturabhängige Fließverhalten durch zusätzliche HKV-Messungen und Anpassung der experimentellen Daten unter Verwendung der Parameterwerte 2 - 4 überprüft (Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.7: Überprüfung der Scher- und Temperaturabhängigkeit an HKV-Daten; a)  $t_A=5h$ ; b)  $t_A=20h$  (Linien  $\triangleq$  Carreau- $a_T$ -Anpassung)**

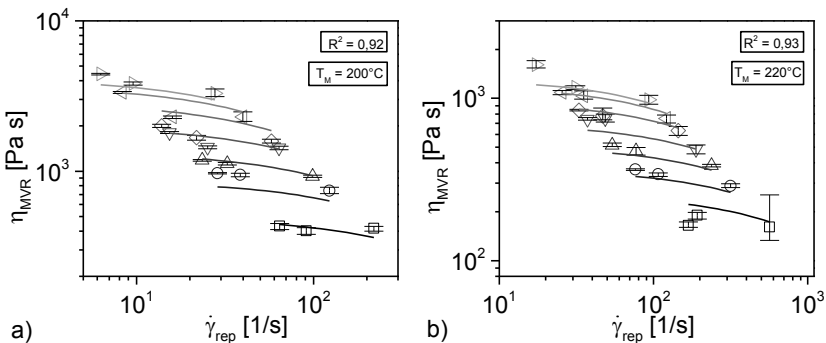
Die Überprüfung dieser Parameterwerte erfolgte für zwei Messergebnisse für Proben mit unterschiedlicher Alterungszeit. Weiterhin sei angemerkt, dass die Verwendung der GA-optimierten Nullviskosität (Parameter 1) zur Anpassung der HKV-Daten aufgrund der Einlaufdruckproblematik (Kap.2.1.3 und 4.3.2) nicht zulässig war. Grundsätzlich ist zu erkennen (Abbildung 5.7), dass die Anpassung zu einer guten Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt. Die Beschreibung des scher- und temperaturabhängigen Fließverhaltens des PA 12 unter Verwendung von Parameter 2 - 4 ist demnach zulässig. Die Parameterwerte 5 - 7, die die Geschwindigkeit und den Fortschritt der Strukturänderung bestimmen, repräsentieren den speziellen Fall der prozessbedingten Alterung (Festphasen-Nachkondensation bzw. Molmassenaufbau) des PA 12 Kunststoffpulvers beim Lasersintern, welcher durch die systematische Alterung nachgebildet wurde. In Bezug auf den optimierten Wert für die Aktivierungsenergie der Strukturänderung geben Levchik et al. [LCC92] im Zusammenhang mit Abbauvorgängen von PA 12 beispielsweise für einen thermisch-induzierten Alterungsvorgang eine Aktivierungsenergie von 155 kJ/mol und für einen thermo-oxidativen Alterungsvorgang eine Aktivierungsenergie von 175 kJ/mol an. Diese Werte wurden auf Basis von TG-Messungen und demnach unter anderen Bedingungen bestimmt, sodass ein direkter Vergleich der Aktivierungsenergien daher nicht möglich ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der ermittelte Wert für die Aktivierungsenergie der Strukturänderung sowie für die Parameter 5 und 6 für den betrachteten Fall der prozessbedingten Alterung beim Lasersintern gültig ist. Die Strukturänderung in der Schmelze nutzt die gleiche Aktivierungsenergie (Parameter 7). Der zusätzliche Beitrag wird über die Messtemperaturen sowie über die gemittelte Zeit (Parameter 8), deren optimierter Wert nahezu der tatsächlichen, durchschnittlichen Zeit zur Durchführung der Schmelzindexmessungen entspricht, berücksichtigt.

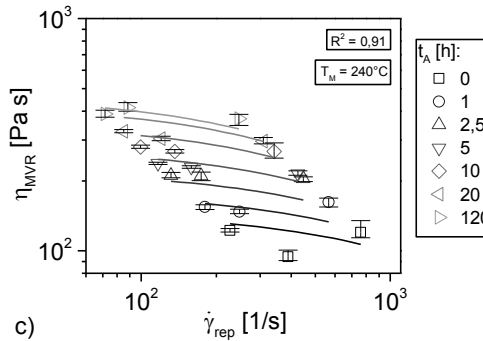
Auf Basis der optimierten Parameterwerte (Tabelle 5-2) wurde im zweiten Schritt eine Berechnung der Temperatur- und der Strukturänderung-Verschiebungsfaktoren (Abbildung 5.8) durchgeführt.



**Abbildung 5.8: Verschiebungsfaktoren; a) Temperatur-Verschiebungsfaktoren (Gl. 5-10); b) Strukturänderung-Verschiebungsfaktoren (Gl. 5-11) mit  $t_M=634,5s$**

Eine Erhöhung der Temperatur – Verringerung der reziproken absoluten Temperatur – führt zu einer Reduktion des Temperatur-Verschiebungsfaktors (Abbildung 5.8a) und in der Konsequenz zu einer Verringerung der Viskosität. Nach Dealy und Wissbrun [DW99] sowie nach Pahl et al. [PGL95] kann die aus dieser Steigung ermittelte Fließaktivierungsenergie  $E_{0,T}$  zur Berechnung der Viskosität von teilkristallinen Thermoplasten für Temperaturen weit oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T \gg T_g$ ) verwendet werden. Eine Verlängerung der Alterungszeit  $t_A$  und eine Erhöhung der Temperaturen  $T_M$  führt zu einer Erhöhung des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors (Abbildung 5.8b) und in der Folge zu einer Erhöhung der Viskosität. Darüber hinaus weist  $a_{SC}$  aufgrund der zusätzlichen Strukturänderung in der Schmelze bereits für  $t = 0h$  einen von 1 unterschiedlichen und höheren Wert auf. Das Verhalten des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors ist für  $t_A \neq 0$  prinzipiell durch einen exponentiellen und gegen eine obere Grenze der Strukturänderung strebenden Anstieg gekennzeichnet. In dem vorliegenden Fall liegt diese Grenze bei einer Alterungszeit von  $t_A = 120h$ . Die tabellarischen Werte zu Abbildung 5.8a und b sind dem Anhang zu entnehmen. Die Verwendung dieser Verschiebungsfaktoren zur Berechnung von Viskositätskurven nach Gl. 5-9 ist nachfolgend in Abbildung 5.9 im Vergleich zu den experimentell ermittelten Daten aus der Schmelzindexmessung dargestellt.





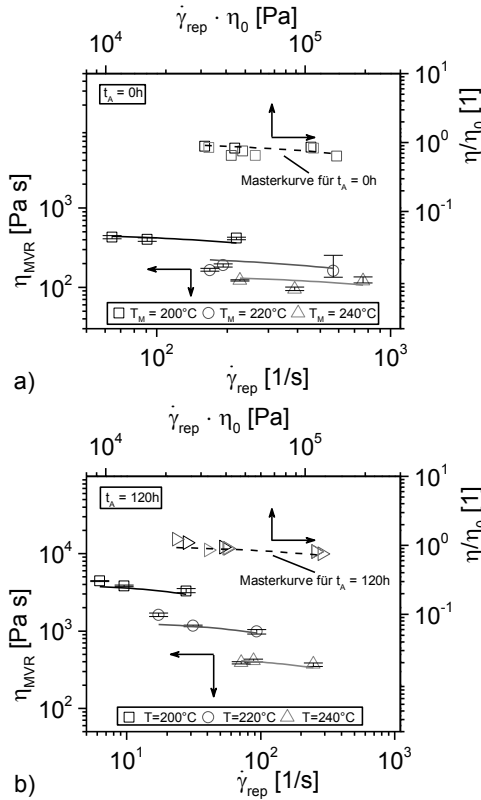
**Abbildung 5.9: Vergleich zwischen experimentellen (Symbole) und auf Basis des Materialmodells unter Verwendung der Verschiebungsfaktoren berechneten Ergebnissen (Linien); a)  $T_M=200^\circ\text{C}$ ; b)  $T_M=220^\circ\text{C}$ ; c)  $T_M=240^\circ\text{C}$**

Innerhalb des gemessenen Schergeschwindigkeitsbereichs weist das Modellverhalten gleichermaßen wie die experimentellen Daten ein höheres Viskositätsniveau mit zunehmender Alterungszeit auf. Der Einfluss der Alterung – Molmassenaufbau durch Nachkondensation –, der mithilfe des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors berücksichtigt werden kann, führt zu einer Zunahme der Nullviskosität und in der Folge zu einem höheren Viskositätsniveau. Darüber hinaus kommt es zu einer Verschiebung der Viskositätskurven hin zu kleineren Schergeschwindigkeiten, dadurch dass die charakteristische Übergangszeit mit zunehmender Alterung ansteigt. Die Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Viskosität sind bei Betrachtung der angegebenen Bestimmtheitsmaße  $R^2$  gering. Die Vorausberechnung von Viskositätskurven, deren Verhalten durch einen chemischen Alterungsvorgang, wie die Nachkondensation, verändert wird, ist demnach in einer guten Genauigkeit möglich.

Die alleinige Verwendung des Temperatur-Verschiebungsfaktors zur Darstellung einer Masterkurve entsprechend dem Zusammenhang

$$a_T = \frac{\eta_0(T)}{\eta_0(T_0)} = f(\eta_0(T) \cdot \dot{\gamma}) \quad \text{Gl. 5-12}$$

liefert eine temperaturinvariante Darstellung der Viskositätsfunktion, die eine Vorausberechnung der Viskosität für beliebige Temperaturen erlaubt. Ist das rheologische Verhalten zusätzlich durch eine strukturelle Änderung, wie beim PA 12, bedingt, so führt die Verwendung von Gl. 5-12, beispielhaft für zwei unterschiedliche Alterungszeiten dargestellt, jeweils zu separaten Masterkurven (Abbildung 5.10).



**Abbildung 5.10: Temperaturinvariante Masterkurven; a)  $t_A=0h$ ; b)  $t_A=120h$**

Die Erweiterung von Gl. 5-12 um den Strukturänderung-Verschiebungsfaktor  $a_{SC}$  ergibt folgenden Zusammenhang,

$$a_T \cdot a_{SC} = \frac{\eta_0(t, T)}{\eta_0(t, T_0)} = f(\eta_0(t, T) \cdot \dot{\gamma}) \quad \text{Gl. 5-13}$$

der schließlich zu einer einzigen Masterkurve, einer zeit- und temperatur-invarianten Darstellung der Viskositätsfunktion führt (Abbildung 5.11).

Die zeit- und temperaturinvariante Darstellung ermöglicht somit aufgrund der Kenntnis der Viskosität für eine Messtemperatur und Alterungszeit sowie bei einer bekannten Schergeschwindigkeit die Vorausberechnung des Viskositätsniveaus und des -verlaufs und damit eine Abschätzung der Wirkung der Prozessbedingungen beim Lasersintern auf die prozessbestimmende Materialeigenschaft Viskosität. Umgekehrt ermöglicht diese Kenntnis, die Wirkung des Materialeinflusses auf den Prozess abzuschätzen – im Fall der Wiederverwendung von Altpulvern in Nachfolgeprozessen – und die Verarbeitbarkeit des Materials im Sinne einer zulässigen Verarbeitungsviskosität gezielt zugunsten einer verbesserten Prozessbeherrschbarkeit und -kontrolle einzustellen. Die Korrelation zu den Bauteileigenschaften stellt eine notwendige Voraussetzung dar.

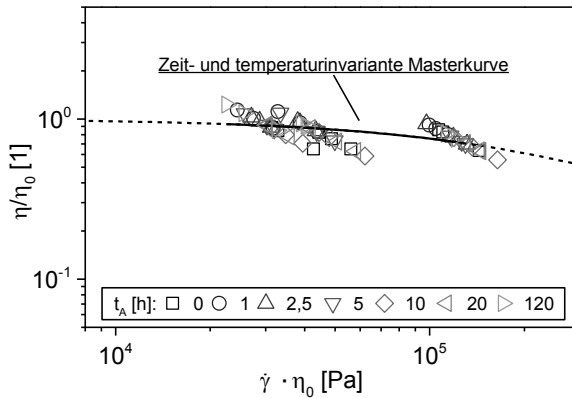


Abbildung 5.11: Zeit- und temperaturinvariante Masterkurve für das PA 12

## 5.5 Modellgrenzen und Übertragbarkeit auf den Lasersinterprozess

Die Gültigkeit der Modellgrenzen und der Viskositätsvorhersage ist für die Randbedingungen, die der systematischen Alterung sowie der zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften verwendeten Schmelzindexmessung zugrunde gelegt wurden, gegeben. Die Parameterwerte, die zur Berücksichtigung der Strukturänderung bestimmt wurden, gelten für den speziellen Fall der prozessbedingten Alterung eines PA 12 Kunststoffpulvers. Sie repräsentieren dementsprechend die Geschwindigkeit und den Fortschritt der Nachkondensation bzw. des Molmassenaufbaus in der Festphase. Die stattfindende Nachkondensation in der Schmelze und die damit einhergehende zusätzliche Viskositätssteigerung wird additiv und unter Verwendung derselben Parameterwerte, die die Strukturänderung bestimmen, berücksichtigt.

Der Lasersinterprozess zeichnet sich durch Randbedingungen aus, bei denen weder die Temperatur noch die Zeit hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Entstehung der Schmelzeschicht und damit auf die Verarbeitungsviskosität (nachfolgend Sinterviskosität  $\eta_{Sint}$ ) konstant sind. Diese wechselnden Randbedingungen sind das Ergebnis der zeitlichen Temperaturänderungen, die durch die eingebrachte Energiedichte bedingt werden. Eine bei diesen Verarbeitungsbedingungen darüber hinaus fortschreitende Erhöhung der Sinterviskosität durch Nachkondensation würde eine weitere materialinduzierte Prozessstreuung darstellen, die in der Konsequenz zu zusätzlichen unerwünschten Eigenschaftsstreuungen der Bauteile führen würde.

Darauf Bezug nehmend werden die Modellgrenzen diskutiert und die Übertragbarkeit auf den Lasersinterprozess überprüft. Hierzu wurde die Sinterviskosität sowie ihre Veränderung durch Nachkondensation auf Basis des Materialmodells für spezifische Temperaturverläufe berechnet. Diese wiederum wurden aus Ergebnissen, welche auf Basis von Online-Thermografie bzw. In-Prozess-Thermografie zur Untersuchung der Korrelation zwischen Schmelztemperatur während der Laserbelichtung und Bauteileigenschaften beim Lasersintern von Wegner und Witt [WW12] ermittelt wurden, extrahiert. Wegner und Witt

empfehlen hierbei eine Volumen-Energiedichte  $E_V$  [ $\text{J}/\text{mm}^3$ ] von 0,3 bis 0,4, um Bauteile mit höchster Dichte bzw. geringster Porosität zu generieren. Eine Materialeigenschaft, die mit der Bauteildichte in Korrelation steht, ist die Viskosität. Nach Alscher [AI00a] führt eine geringere Viskosität bedingt durch die höhere Beweglichkeit der Makromoleküle zu einer geringeren Porosität bzw. höheren Bauteildichte aufgrund der Tatsache, dass die höhere Beweglichkeit das Entstehen der Schmelzeschicht durch viskoses Fließen begünstigt (vgl. Kap.1.1).

Die Berechnung der Sinterviskosität erfolgte daher für zwei Prozesszustände (Prozessparameterkombinationen), die eine Volumen-Energiedichte im empfohlenen Bereich sowie die für diese Prozesszustände von Wegner und Witt gemessenen Temperaturänderungen bewirken. Das Ziel dieser Vorgehensweise war es:

- die Änderung der Sinterviskosität – als eine zur Bauteildichte in Korrelation stehende Materialeigenschaft – infolge der Temperatur-änderung während der Laserbelichtung sowie aufgrund der Verarbeitung eines Altpulvers exemplarisch darzustellen und
- den Einfluss dieser Verarbeitungsbedingungen auf eine darüber hinaus fortschreitende Erhöhung der Sinterviskosität durch Nachkondensation zu überprüfen.

Die nachfolgende Tabelle 5-3 fasst die zur Berechnung der Sinterviskosität zugrunde gelegten Prozessrandbedingungen (Temperaturänderungen) der beiden Prozesszustände zusammen.

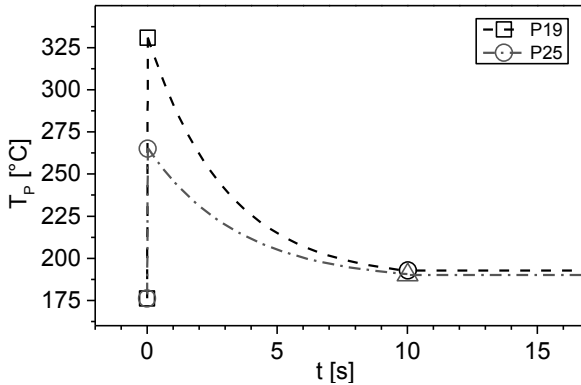
**Tabelle 5-3: Temperaturänderungen während der Laserbelichtung für zwei Prozesszustände (entnommen aus [WW12])**

Prozess- zustand	Pulverbett- temperatur	Volumen- Energiedichte	Maximale Schmelze- temperatur	Schmelze- temperatur nach 10	Heizrate
-	[°C]	[ $\text{J}/\text{mm}^3$ ]	[°C]	[°C]	[K/s]
P19	176,0	0,40	330,8	192,8	5464
P25	176,0	0,33	265,1	190,1	4570

Abbildung 5.12 stellt diese Temperaturänderungen (Symbole) und die hierzu angenommenen zeitlichen Temperaturverläufe grafisch dar.

Wie in Abbildung 5.12 zu erkennen, finden die Temperaturänderungen während der Laserbelichtung ausgehend von der Pulverbetttemperatur innerhalb von wenigen Sekunden statt. Zu weiteren Veranschaulichung wird aufgrund dessen unterstellt, dass die Annahmen linearer und exponentieller Temperaturänderungen für den sprunghaften Anstieg und für den Abfall in erster Näherung zulässig sind. Die Dauer ist weiterhin im Vergleich zur systematischen Alterung oder der Schmelzindexmessung signifikant kürzer, wohingegen die Temperaturen zum Teil wesentlich höher sind. Der Einfluss der Zeit ist somit gegenüber dem Einfluss der Temperatur wesentlich geringer.





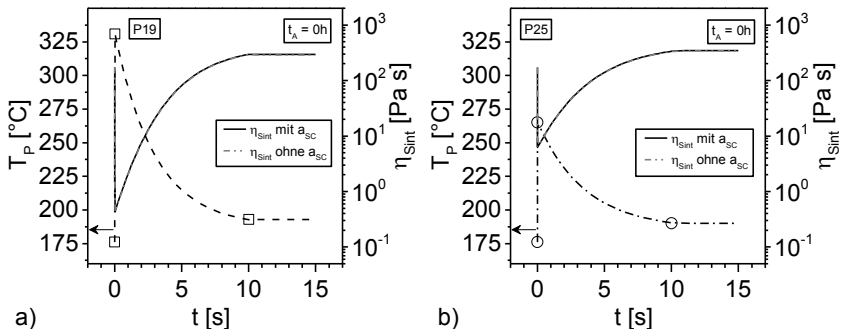
**Abbildung 5.12: Temperaturänderungen (Symbole) und angenommene zeitliche Temperaturverläufe (Linien) während der Laserbelichtung für zwei Prozesszustände (extrahiert aus [WW12])**

Mit Bezug darauf wurde angenommen, dass die Verwendung der Parameter, die zur Beschreibung der Festphasen-Nachkondensation ermittelt wurden, aufgrund der Gleichsinnigkeit der Wirkung von Zeit und Temperatur auf die Strukturänderung, zur Berechnung der Sinterviskosität zulässig ist. Diese Annahme wurde im Weiteren überprüft.

Die Änderungen der Sinterviskosität für die Referenzprobe ( $t_A = 0h$ ) und des gealterten Pulvers ( $t_A = 120h$ ) wurden auf Basis der Temperaturverläufe für die Prozesszustände P19 und P25 und des Materialmodells für thermorheologisch komplexes Verhalten berechnet, wobei zwei Fälle betrachtet wurden:

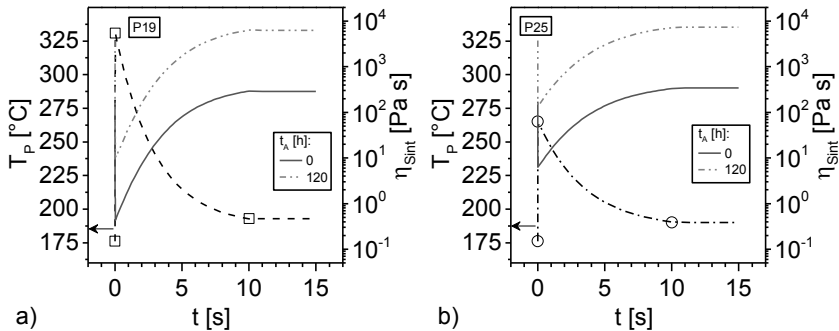
- Fall 1: reine Temperaturverschiebung
- Fall 2: Temperaturverschiebung mit überlagerter Verschiebung durch Strukturänderung.

Abbildung 5.13 zeigt die unter den Temperaturänderungen für  $\dot{\gamma} \leq 10^{-2} \text{ 1/s}$  (im Bereich des 1. Newoschen Plateaus) nach Gl. 5-9 und der Parameterwerte 1-7 aus Tabelle 5-2 resultierenden Sinterviskositäten der Referenzprobe.



**Abbildung 5.13: Sinterviskositäten für Referenzprobe mit und ohne überlagerter Strukturänderung  $a_{\text{SC}}$ ; a) Prozesszustand P19; b) Prozesszustand P25**

Es ist zu erkennen, dass sich die Sinterviskositäten, wie zu erwarten, umgekehrt zum Temperaturverlauf ändern. Das rein temperaturabhängige Verhalten ist darüber hinaus im Gegensatz zum überlagerten Einfluss der Strukturänderung signifikant. Dieses Ergebnis lässt den Schluss zu, dass eine fortschreitende Erhöhung der Sinterviskosität durch Nachkondensation während der Laserbelichtung vernachlässigt werden kann. Der nachfolgende Vergleich der Sinterviskositäten zwischen Referenzprobe und dem gealtertem Pulver stellt demnach das rein temperaturabhängige Verhalten dar (Abbildung 5.14).

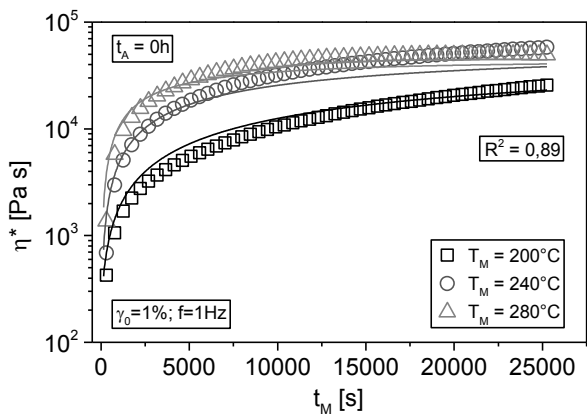


**Abbildung 5.14: Vergleich der Sinterviskositäten zwischen Referenzprobe und gealtertem Pulver; a) Prozesszustand P19; b) Prozesszustand P25**

Das Niveau der Sinterviskosität des gealterten Pulvers stimmt im gesamten Zeitbereich mit dem ca. 22fachen der Sinterviskosität der Referenzprobe überein. Dieser Abstand entspricht der oberen Grenze der Strukturänderung ( $a_{SC,UL}$ ), die für die prozessbedingte Alterung des PA 12 Kunststoffpulvers ermittelt wurde. Die Sinterviskosität des gealterten Pulvers stellt damit aufgrund dieser oberen Grenze das maximale Viskositätsniveau, welches erreicht werden kann, dar. Die Parameterkalibrierung, die auf Basis der Strukturänderung der Festphasen-Nachkondensation ermittelt wurde, limitiert in diesem Zusammenhang eine weitere Viskositätserhöhung. Time-Sweep Messungen (vgl. Kap.3.1) zeigen jedoch, dass Viskositätsänderungen in der Schmelze in einem größeren Ausmaß möglich sind, sodass eine zusätzliche Viskositätserhöhung demnach nicht auszuschließen ist. Dieser Sachverhalt wurde im weiteren Verlauf überprüft.

Die Parameter der Strukturänderung (Parameter 5-7, Tabelle 5-2) wurden hierzu im Gegensatz zu den Bedingungen für die systematische Alterung auf Basis einer Nachkondensation in der Schmelze unter lang andauernden oszillationsrheometrischen Messungen (Time-Sweeps) für die Referenzprobe ermittelt. Die ausschließliche Wahl der Referenzprobe wurde unter der Annahme getroffen, dass eine Messung weiterer Alterungszeiten nicht erforderlich ist, wenn die erneute Überprüfung des Einflusses der Verarbeitungsbedingungen zu keiner weiteren merklichen Änderung der Sinterviskosität durch Nachkondensation führt.

Abbildung 5.15 stellt hierzu sowohl die Messergebnisse (Symbole) als auch die Modellanpassung (Linien) nach Gl. 5-9 dar.



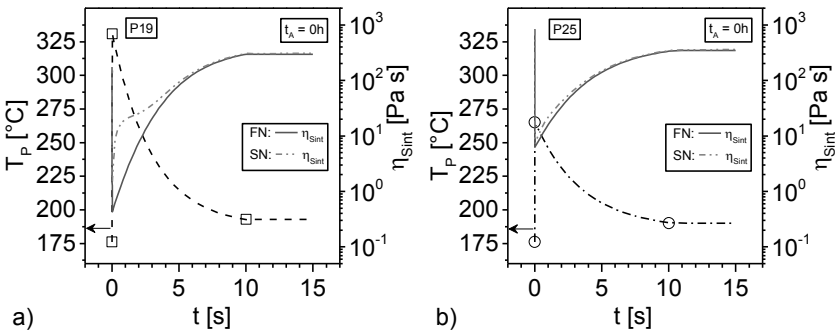
**Abbildung 5.15: Time-Sweep Messung an der Referenzprobe zur Bestimmung der Parameter der Strukturänderung in der Schmelze (Symbole ≙ Messdaten; Linien ≙ Modellanpassung)**

Innerhalb der Messzeit strebt die komplexe Viskosität bei der höchsten Messtemperatur bereits nach circa 15.000 Sekunden gegen eine obere Grenze, die im weiteren Verlauf bis zum Ende der Messzeit von circa 25.000 Sekunden nahezu unverändert bleibt. Dieses Ende markierte demnach auch das Ende der Messzeiten für die zwei niedrigeren Messtemperaturen. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die komplexen Viskositäten bei allen Messtemperaturen signifikant und exponentiell ansteigen. Darüber hinaus ist ersichtlich, dass die Viskositätserhöhung mit zunehmender Temperatur schneller sowie auf ein höheres Niveau erfolgt. Die komplexe Viskosität bei der mittleren Messtemperatur weist mit Bezug darauf lediglich zum Ende der Messzeit ein im Vergleich zum Messergebnis bei der höchsten Messtemperatur geringfügig höheres Niveau auf. Die gemessenen Änderungen entsprechen dem Verhalten des Materialmodells hinsichtlich der Strukturänderung und können demnach bei Betrachtung der Modellanpassung und des Bestimmtheitsmaßes durch dieses in guter Übereinstimmung angepasst werden. Die diese Viskositätserhöhung (Abbildung 5.15) verursachende Nachkondensation ist weiterhin um circa eine 10er Potenz höher im Vergleich zur Viskositätserhöhung durch Nachkondensation in der Festphase. Die auf Basis dieser Time-Sweep Messungen ermittelten Parameter der Strukturänderung sind nachfolgend in Tabelle 5-4 angegeben.

**Tabelle 5-4: Parameter der Strukturänderung auf Basis von Time-Sweep Messungen**

	Parameter	Einheit	Wert
5	$a_{SC,UL}$	[-]	50850,52
6	$k_{0,SC}$	[1/s]	$5,84 \cdot 10^{11}$
7	$E_{0,SC}$	[kJ/mol]	167,79

Zur erneuten Überprüfung einer fortschreitenden Erhöhung der Sinterviskosität durch Nachkondensation infolge des Einflusses der Verarbeitungsbedingungen wird nachfolgender Vergleich herangezogen (Abbildung 5.16).



**Abbildung 5.16: Sinterviskositäten für Referenzprobe – Vergleich Strukturänderungsparameter auf Basis von Schmelze(SN)- und Festphasen(FN)-Nachkondensation; a) Prozesszustand P19; b) Prozesszustand P25**

Für beide Prozesszustände sind die Unterschiede in der Sinterviskosität vor dem Temperaturabfall vernachlässigbar. Während des Temperaturabfalls – nach dem Durchlaufen des Temperaturmaximums – weichen die Verläufe (SN) von den Verläufen (FN) für die Sinterviskositäten geringfügig voneinander ab, wobei die Unterschiede für den Prozesszustand P25 im Vergleich zum Prozesszustand P19 aufgrund der geringeren Temperatur unwesentlich sind.

Die Erhöhungen der Sinterviskositäten (Abbildung 5.16a und b) werden durch den kombinierten Einfluss aus Zeit und Temperatur und somit durch eine fortschreitende Strukturänderung bedingt. Im Vergleich zu den Änderungen der Sinterviskosität infolge des Einflusses der prozessbedingten Alterung (vgl. Abbildung 5.14a und b) sind diese Viskositäts erhöhungen allerdings vernachlässigbar gering. Die Ergebnisse lassen damit die Schlussfolgerung zu, dass eine Vorausberechnung der Viskosität während der Verarbeitung auf Basis des Materialmodells für thermorheologisch komplexes Verhalten und der Strukturänderungsparameter, die unter den Bedingungen der systematischen Alterung des PA 12 Kunststoffpulvers bei der Pulverbetttemperatur ermittelt wurden, zulässig ist. Darüber hinaus ist die durch die systematische Alterung bedingte Viskositäts erhöhung im Vergleich zu den Änderungen während der Laserbelichtung signifikant höher, was die gezogene Schlussfolgerung unterstützt. Die Vorausberechnung von Viskositätsänderungen in der Schmelze unter der Wirkung einer lang andauernden hohen Temperatur und Zeit erfordert jedoch eine erneute Kalibrierung der Strukturänderung bestimmenden Parameter.

Der deutliche Nutzen des Materialmodells liegt darin, dass es die Viskosität, als den Sinterprozess dominierende und in Korrelation zur Bauteildichte (Porosität) stehende Eigenschaft, sowie die Änderungen dieser infolge einer prozessbedingten Alterung voraussagt. Das Materialmodell ist darüber hinaus in der Lage sowohl den Viskositätsverlauf während der Laserbelichtung als auch das nach der Laserbelichtung zum Fügen mit der nachfolgenden Schicht zur Verfügung stehende Viskositätsniveau anzuzeigen.

Für eine verbesserte Prozessbeherrschbarkeit und -kontrolle und somit als Grundlage für eine qualitätsgesicherte Serienfertigung sind die Kenntnis des Viskositätsniveaus sowie eines temperaturbedingten Viskositätsverlaufs dementsprechend nützlich und erforderlich. Im weiteren Verlauf wird aufgrund dessen eine modellbasierte Qualitätsregelung auf Basis des Materialmodells vorgeschlagen, deren Funktionsweise erläutert sowie theoretisch und praktisch überprüft.

## 6. Modellbasierte Qualitätsregelung

Eine modellbasierte Qualitätsregelung gibt die Qualität eines Bauteils unter Nutzung von Prozesswissen an, ohne sie zu kennen. Die Voraussetzung ist ein physikalisches oder mathematisch/statistisches Modell, welches den Zusammenhang zwischen den qualitätsbestimmenden Prozesskenngrößen und der Bauteilqualität beschreibt. Das vorhergesagte Qualitätsmerkmal wird mit einer Soll-Qualität verglichen und der Vergleich zur Rückführung der Qualität verwendet (vgl. Kap.2.3.2).

Das entwickelte Materialmodell, welches nachfolgend zur modellbasierten Qualitätsregelung verwendet wird, beschreibt im Gegensatz hierzu den Zusammenhang zwischen der Viskosität und den qualitätsbestimmenden Prozesskenngrößen. In dem vorliegenden Fall wird demnach nicht eine Bauteileigenschaft als Qualitätsmerkmal, sondern die aufgrund der Korrelation zur Bauteileigenschaft stehende Viskosität vorausberechnet. Diese wiederum wird mit einer zulässigen Viskosität – als eine Verarbeitbarkeit des Kunststoffpulvers anzeigende Eigenschaft – verglichen und dieser Vergleich schließlich zur Rückführung der Qualität eingesetzt. Die Verwendung der Viskosität als Qualitätskriterium ist in diesem Zusammenhang zielführend. Das zeigen Empfehlungen zur Generierung von Bauteilen, welche auf einer spezifischen Masse-Fließrate beruhen und nach Dotchev und Yusoff [DY09] beispielsweise zu exzellenten Oberflächeneigenschaften führen.

Die Nutzung von Prozesswissen [WW+12], das mithilfe der Thermografie, als einer Methode zur Prozesskontrolle und -dokumentation, erarbeitet wurde, stellt einen notwendigen Schritt in der modellbasierten Qualitätsregelung dar. Dieses Wissen wird daher nachfolgend kurz dargestellt. Daraufhin werden der Aufbau und die Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung unter Nutzung des Prozesswissens dargelegt sowie das auf Basis des Zusammenhangs zwischen Prozesswissen und Viskosität zur Qualitätsregelung abgeleitete Prozessfenster erläutert. Die Bewertung erfolgte über einen Vergleich von Bauteileigenschaften für einen vorausberechneten Prozesszustand innerhalb und außerhalb der Verarbeitungsgrenzen des Prozessfensters.

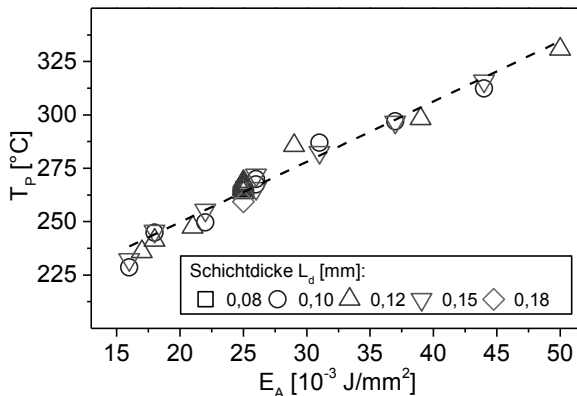
### 6.1 Nutzung von Prozesswissen

Das zur modellbasierten Qualitätsregelung eingesetzte Prozesswissen wurde aus Verarbeitungsversuchen auf einer DTM Sinterstation 2500, welche mit einer Hochgeschwindigkeits-Thermografiekamera (InfraTec Image 5300) ausgerüstet wurde, gewonnen. Bei unterschiedlichen Prozesszuständen, d.h. Prozessparameterkombinationen (PPK) von

- Laserleistung  $P_L$  [W],
- Scanabstand  $h_s$  [mm],
- Scangeschwindigkeit  $v_s$  [mm/s] und
- Schichtdicke  $L_d$  [mm]

wurden somit lokale Temperaturänderungen während und nach der Laserbelichtung gemessen. Detaillierte Informationen über das Thermografie-Messsystem sowie über den Messaufbau und den experimentellen Versuchsplan sind [WW+12,

WW12] zu entnehmen. Für die modellbasierte Qualitätsregelung wird als Prozesskenngröße die auf Basis dieser Untersuchungen gemessene Schmelztemperatur  $T_p$  genutzt. Diese Prozesskenngröße ist das Resultat der eingebrachten Energiedichte und demnach charakteristisch für den jeweiligen Prozesszustand und die in der Folge stattfindenden Temperatenausgleichsvorgänge. Es ist anzunehmen, dass sie dementsprechend als einzige Prozesskenngröße für die modellbasierte Qualitätsregelung hinreichend ist, da sie die Entstehung der Schmelzeschicht und damit die Viskosität maßgeblich mitbestimmt. Abbildung 6.1 zeigt die als Prozesskenngröße für die modellbasierte Qualitätsregelung gemessene Schmelztemperatur  $T_p$  als Funktion der Flächen-Energiedichte  $E_A$ .



**Abbildung 6.1: Prozesswissen zur modellbasierten Qualitätsregelung [WW+12]**

Jedes Symbol in Abbildung 6.1 repräsentiert zum Teil mehrere für eine spezifische Schichtdicke untersuchte Prozesszustände. Es ist zu erkennen, dass die Abhängigkeit zwischen Schmelztemperatur und Flächen-Energiedichte nahezu linear und weitgehend unabhängig von der Schichtdicke ist. Für die Flächen-Energiedichte gilt [Ne93]:

$$E_A = \frac{P_L}{h_S \cdot v_S} \quad \text{Gl. 6-1}$$

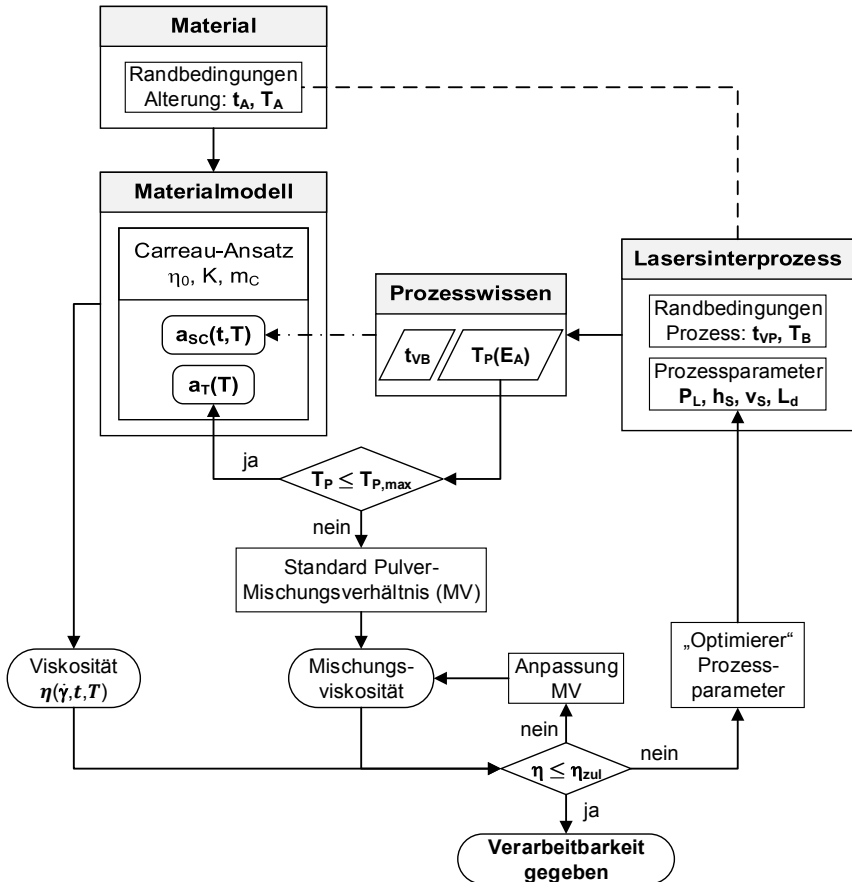
Die zusätzliche Berücksichtigung der Schichtdicke führt zu einer Volumen-Energiedichte  $E_V$  [ $J/mm^3$ ] [Ka10].

$$E_V = \frac{P_L}{h_S \cdot v_S \cdot L_d} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Im weiteren Verlauf wird dargestellt, wie das Prozesswissen innerhalb der modellbasierten Qualitätsregelung genutzt wird.

## 6.2 Aufbau der modellbasierten Qualitätsregelung

Grundlage der modellbasierten Qualitätsregelung auf Basis des Materialmodells verdeutlicht der im nachfolgenden Blockschaubild gezeigte Aufbau.



**Abbildung 6.2: Blockschaubild der modellbasierten Qualitätsregelung**

Das Blockschaubild der modellbasierten Qualitätsregelung veranschaulicht den Fall, bei dem ein Kunststoffpulver vor der Verarbeitung hinsichtlich seiner Verarbeitbarkeit mithilfe einer vorausberechneten Viskosität als prozess- und bauteilbestimmendes Qualitätskriterium geprüft wird. Dieser Aufbau stellt demnach eine sogenannte Offline-Qualitätsregelung bzw. -prognose dar. Ziel ist es damit, eine ungewünschte materialinduzierte Prozessstreuung bzw. -störung vor der Verarbeitung über die vorausberechnete Viskosität zu erkennen und bei einer unzulässigen Abweichung zugunsten einer konstanten Bauteilqualität zu korrigieren. In Kapitel 5.5 wurde gezeigt, dass eine fortschreitende Viskositätssteigerung durch Nachkondensation während der Verarbeitung vernachlässigt werden kann. Bei der Berechnung der Viskosität mithilfe des Materialmodells unter Verwendung des Strukturänderungs-Verschiebungsfaktors bleibt dieser Einfluss daher im Weiteren unberücksichtigt (Punkt-Strich-Verbindung im Blockschaubild).



Zur Korrektur einer unzulässigen Viskositätsänderung infolge einer prozessbedingten Alterung und damit zur Reduktion dieser materialinduzierten Streuungen von Prozess- und Bauteileigenschaften stehen zwei Möglichkeiten bzw. zwei Regelkreise zur Verfügung:

- Regelkreis 1: Korrektur durch Prozessparameteroptimierung
- Regelkreis 2: Korrektur durch den Einsatz einer Pulvermischung.

Der Zustand des Materials, der aufgrund der Randbedingungen des Prozesses – Verweilzeit des nicht versinterten Pulvers im Prozess  $t_{VP}$  sowie Bauraum- bzw. Pulverbetttemperatur  $T_B$  – bewirkt wird und in der Folge durch eine Alterung mit einer Alterungszeit  $t_A$  und -temperatur  $T_A$  (Randbedingungen Alterung) gekennzeichnet ist, geht als Störgröße in den Regelkreis ein. Ist die für diesen Materialzustand vorausberechnete Viskosität (Regelgröße) zu hoch, so kann sie innerhalb des ersten Regelkreises durch eine höhere Schmelzetemperatur  $T_p$  auf das zulässige Viskositätsniveau (Sollgröße) herabgesetzt bzw. korrigiert werden. Zur Feststellung einer Abweichung dient der Vergleich bzw. die Differenz zwischen Regelgröße und Sollgröße. Diese Regeldifferenz wird der Regeleinrichtung („Optimierer“ Prozessparameter) als Eingang zur Verfügung gestellt. Auf dieser Basis ermittelt der Optimierer neue Prozessparameter, die in der Konsequenz die Viskosität auf das zulässige Niveau über eine höhere Schmelzetemperatur  $T_p$  herabsetzen. Die Schmelzetemperatur stellt damit im ersten Regelkreis die Stellgröße dar.

Zur Ermittlung neuer Prozessparameter (PP) wird dem Optimierer

- die Anzahl der Prozessparameter  $N_{PP}$ ,
- der Variationsbereich der Prozessparameter  $VB_{PP}$  sowie
- die Schrittweite  $SW_{PP}$  innerhalb des Variationsbereichs der Prozessparameter

vorgegeben. Die Gesamtanzahl der möglichen Prozessparameterkombinationen  $N_{PPK}$  berechnet sich zu

$$N_{PPK} = N_{PP} \cdot \prod_{i=1}^n N_{PPE} \quad \text{Gl. 6-3}$$

mit  $N_{PPE}$  Anzahl der Prozessparametereinstellwerte.

$$N_{PPE} = \frac{VB_{PP,Ende} - VB_{PP,Start}}{SW_{PP}} + 1 \quad \text{Gl. 6-4}$$

Ist der Variationsbereich  $VB_{PP}$  für die Scangeschwindigkeit beispielsweise mit  $v_S = 7 \text{ bis } 10 \text{ m/s}$  festgelegt, so beträgt bei einer Schrittweite von  $SW_{PP} = 0,5 \text{ m/s}$  die Anzahl der Prozessparametereinstellwerte  $N_{PPE} = 7$ . Verfügt jeder Parameter über die gleiche Anzahl an Prozessparametereinstellwerten, so ergibt sich für  $N_{PPE} = 7$  und beispielsweise  $N_{PP} = 3$  eine Gesamtanzahl an Prozessparameterkombinationen von  $N_{PPK} = 1029$ , für die eine Flächen-Energiedichte berechnet und die resultierende Schmelzetemperatur zur Viskositätsprognose in das Materialmodell übergeben wird. Der Optimierer ermittelt somit auf dieser Basis und

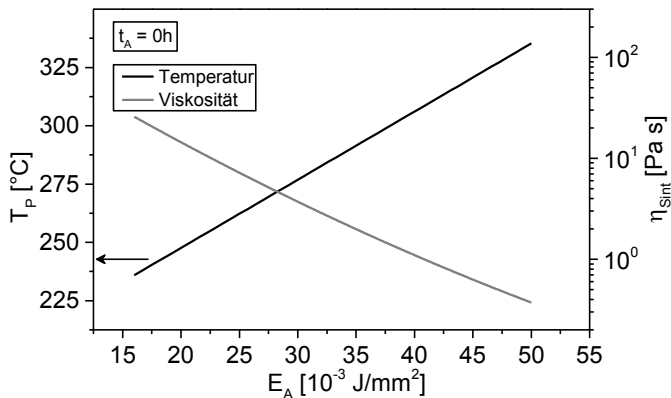
unter der Vorgabe eines Verarbeitungsbereiches die Anzahl der zulässigen Prozessparameterkombinationen.

Innerhalb des ersten Regelkreises wurde weiterhin eine Schmelzetemperaturobergrenze  $T_{p,max}$  festgelegt. Diese Obergrenze soll sowohl eine über diese Temperatur zunehmend wahrscheinliche Degradation des Materials als auch eine Abnahme der Konturschärfe des Bauteils infolge einer zunehmend größeren Temperaturdifferenz zwischen Schmelze- und Pulverbetttemperatur verhindern. Ist sowohl die Bedingung der Temperaturobergrenze nicht erfüllt als auch das Viskositätsniveau weiterhin unzulässig, so kann die weitere Herabsetzung unter Verwendung des zweiten Regelkreises, dessen Stellgröße das Mischungsverhältnis einer Pulvermischung ist, erfolgen. Hierbei wird zuerst für ein Standard-Mischungsverhältnis von 1:1:1 (Neupulver, Altpulver und Überlaufpulver) eine Mischungsviskosität (Regelgröße) auf Basis eines Additivitätsgesetzes (siehe Anhang) berechnet. Als Richtwerte für weitere Pulvermischungen gelten nach Gebhardt [Ge13] Mischungen mit Verhältnissen von 0,5:1 bis 1:1 von altem zu neuem Pulver. Bei weiterhin vorhandener Abweichung vom zulässigen Viskositätsniveau wird das Mischungsverhältnis (MV) iterativ angepasst, bis das zulässige Viskositätsniveau erreicht ist. Für dieses Viskositätsniveau wird schließlich eine Flächen-Energiedichte berechnet und eine Prozessparameterkombination vorgeschlagen. Die Gültigkeit des Additivitätsgesetzes zur Berechnung der Mischungsviskosität wurde in diesem Zusammenhang experimentell mithilfe von oszillationsrheometrischen Messungen überprüft und nachgewiesen (vgl. Anhang 9.4). Es ist darüber hinaus notwendig zu ergänzen, dass das Additivitätsgesetz bei der Berechnung der Einzelviskositäten auf das Materialmodell und den Strukturänderung-Verschiebungsfaktor zur Berücksichtigung der Alterung zurückgreifen muss. Dieser Sachverhalt wird aus dem Blockschaubild (Abbildung 6.2) nicht ersichtlich.

### 6.3 Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung

Die Vorausberechnung der Viskosität auf Basis des Materialmodells erfolgt im ersten Regelkreis, wie bereits im Kapitel 6.2 erläutert, unter Nutzung des Prozesswissens für die Gesamtanzahl aller möglichen Prozessparameterkombinationen und unter der Vorgabe einer Alterungszeit und -temperatur. Abbildung 6.3 stellt ein Teilergebn dieser Regelung dar.

Die Berechnung der Viskosität erfolgte für eine Schergeschwindigkeit von  $\dot{\gamma} \leq 10^{-2} \text{ 1/s}$  (im Bereich des 1. Newoschen Plateaus) nach Gl. 5-9 und der Parameterwerte 1-7 aus Tabelle 5-2. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Flächen-Energiedichte wurde hier mit einem Polynom 2ten Grades angenähert. Es ist zu erkennen, dass die vorausberechnete Viskosität für die Referenzprobe mit zunehmender Flächen-Energiedichte und folglich zunehmender Temperatur abnimmt. In dem vorliegenden Fall ist in Abbildung 6.3 erstmals eine Wechselwirkung zwischen einer prozess- und bauteilbestimmenden Materialeigenschaft und einer Prozesskenngröße herausgestellt. Diese Wechselwirkung wird im Weiteren genutzt, um die Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung aufzuzeigen. Als eine Voraussetzung hierzu erfolgt zuerst die Definition des zulässigen Verarbeitungsbereichs bzw. des Prozessfensters.



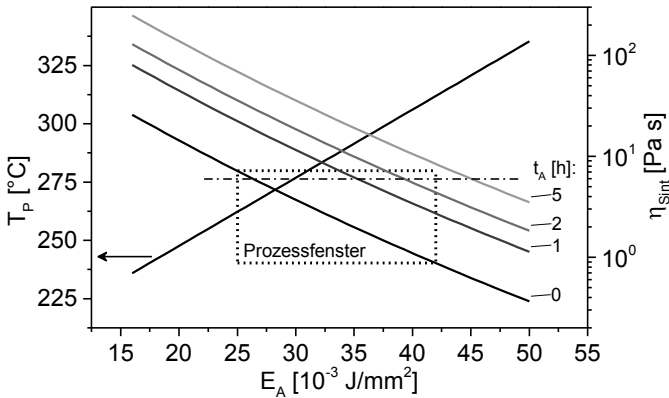
**Abbildung 6.3: Vorausberechnete Sinterviskosität als Funktion der Flächen-Energiedichte ( $N_{PPK} = 288$ ;  $t_A = 0h$ )**

**Tabelle 6-1: Definiertes Prozessfenster zur modellbasierten Qualitätsregelung**

			min	max
Schmelzetemperatur	$T_P$	[°C]	262,2	311,9
Flächen-Energiedichte	$E_A$	[J/mm <sup>2</sup> ]	$25,0 \cdot 10^{-3}$	$42,0 \cdot 10^{-3}$

Die in Tabelle 6-1 angegebenen Werte für die Schmelzetemperaturen wurden aus dem  $T_P(E_A)$ -Zusammenhang (Abbildung 6.3) berechnet. Die Definition dieses Prozessfensters orientiert sich im Wesentlichen an den Empfehlungen von Wegner et al. [WM+13], die in Bezug auf die maximale Flächen-Energiedichte einen Wert von  $42,0 \cdot 10^{-3}$  J/mm<sup>2</sup> angeben. Die für diesen Wert berechnete Schmelztemperatur beträgt circa 312°C. Ab diesem Temperaturniveau ist nach Wegner et al. mit einem Beginn der Degradation des Materials zu rechnen. Die Schmelztemperaturuntergrenze  $T_{P,min}$  wurde in Anlehnung an Ergebnisse von Wegner und Witt [WW12] festgelegt. Hiernach kommt es unterhalb der zu dieser Temperatur zugehörigen Flächen-Energiedichte von  $25,0 \cdot 10^{-3}$  J/mm<sup>2</sup> zu einem stärkeren Abfall der Bauteildichte und demzufolge zu einer zu erwartenden Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Die Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung wird in Abbildung 6.4 mit Bezug auf das definierte Prozessfenster verdeutlicht.

Dargestellt sind die vorausberechnete Viskosität sowie die Schmelztemperatur als Funktion der Flächen-Energiedichte. Das definierte Prozessfenster lässt folglich Viskositätsänderungen im Bereich von circa 0,9 bis 7,2 Pas zu. Die Verarbeitbarkeit des Referenzpulvers, das der Alterungszeit  $t_A = 0h$  entspricht, ist im gesamten Prozessfenster gegeben. Der Einfluss der Alterung führt zu einer Viskositäts-erhöhung, die in Abbildung 6.4 als vertikale Verschiebung der Viskositätskurven erkennbar ist. Mit zunehmender Alterungszeit reduziert sich der Bereich, der eine Verarbeitbarkeit in Bezug auf das definierte Prozessfenster zulässt.



**Abbildung 6.4: Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung; erster Regelkreis (Punkt-Strich-Linie  $\triangleq$  Linie gleicher Viskosität)**

Das Ziel der modellbasierten Qualitätsregelung ist, den Einfluss dieser Alterung vor der Verarbeitung über die vorausberechnete Viskosität zu erkennen und bei einer unzulässigen Abweichung zugunsten einer konstanten Bauteilqualität zu korrigieren. Legt man beispielsweise ein Viskositätsniveau, das der dargestellten Linie gleicher Viskosität entspricht, fest, so liefert die modellbasierte Qualitätsregelung diesbezüglich die Möglichkeit der Kompensation. Hierzu geht man von der Referenzkurve aus entlang der Linie gleicher Viskosität bis zum Schnittpunkt mit einer Viskositätskurve, deren Viskositätsniveau aufgrund der Alterung verändert wurde. Liegt dieser Schnittpunkt innerhalb des Prozessfensters, so folgt aus dem Lot auf die x-Achse die zugehörige Flächen-Energiedichte und demzufolge eine neue Prozessparameterkombination, die in der Lage ist diese Alterung bei einer Wiederverwendung des Pulvers in einem Nachfolgeprozess zu kompensieren. Die Funktionsweise dieser modellbasierten Qualitätsregelung ist in Bezug auf die dargestellte Linie gleicher Viskosität beispielhaft für drei unterschiedliche Alterungszeiten verdeutlicht, wobei die Verarbeitbarkeit für  $t_A = 5h$  trotz des selben Viskositätsniveaus aufgrund einer zu hohen Flächen-Energiedichte – Schnittpunkt mit der Linie gleicher Viskosität liegt außerhalb des Prozessfensters – in dem Fall unzulässig wäre. Wird statt eines festen Viskositätsniveaus ein zulässiger Viskositätsbereich festgelegt, so können entlang der Viskositätskurven (Linien gleicher Alterungszeit), die sich innerhalb des Prozessfensters befinden, die zugehörigen Flächen-Energiedichten und dementsprechend die Anzahl der Prozessparameterkombinationen, für die eine Verarbeitbarkeit des Materials gegeben ist, bestimmt werden.

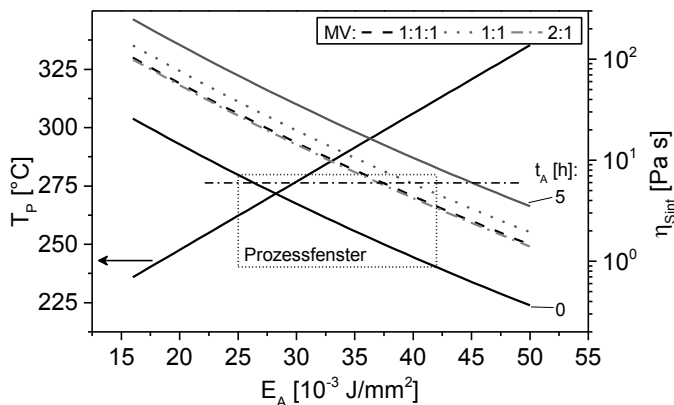
Mit Bezug auf die Alterung und die hierdurch bedingten Viskositätsänderungen (Abbildung 6.4) wird deutlich, dass eine Verarbeitbarkeit für PA 12 Kunststoffpulver ab einer Alterungszeit von circa fünf Stunden nicht mehr gegeben ist. In der Konsequenz bedeutet das, dass PA 12 Kunststoffpulver, die einer prozessbedingten Alterung von mehr als fünf Stunden ausgesetzt waren, ausschließlich in Form von Pulvermischungen wiederverwendet werden dürfen. Für dieses Altpulver wird daher nachfolgend die Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung unter Verwendung des zweiten Regelkreises aufgezeigt. Der zweite Regelkreis

greift zur Rückführung der Qualität auf die in Tabelle 6-2 angegebenen Mischungsverhältnisse (Tabelle 6-2) zurück.

**Tabelle 6-2: Mischungsverhältnisse (MV) zur modellbasierten Qualitätsregelung**

	MV1	MV2	MV3
Neupulver	1	1	2
Altpulver	1	1	1
Überlaufpulver	1	-	-

Feinere Abstufungen hinsichtlich der prozentualen Mischungsanteile sind zwar theoretisch möglich und auf Basis des Additivitätsgesetzes berechenbar, allerdings aufgrund des schwierigeren distributiven Mischens praktisch zunehmend nicht umsetzbar. Die Mischung MV1 wurde bei der weiteren Betrachtung lediglich exemplarisch herangezogen. Mit Bezug hierauf ist anzumerken, dass aus der systematischen Alterung keine Überlaufpulver zur Verfügung stehen. Die auf Basis dieser Mischungsverhältnisse für das Altpulver mit der Alterungszeit von  $t_A = 5h$  berechneten Mischungviskositäten sind in Abbildung 6.5 veranschaulicht.



**Abbildung 6.5: Funktionsweise der modellbasierten Qualitätsregelung; zweiter Regelkreis; Mischungen von Neupulver und Altpulver mit  $t_A = 5h$  (Punkt-Strich-Linie  $\triangleq$  Linie gleicher Viskosität)**

Es ist zu erkennen, dass die berechneten Pulvermischungen das Viskositätsniveau herabsetzen können, wobei die Mischung MV3 (2:1) die stärkste Viskositätserniedrigung zur Folge hat. Die für das Überlaufpulver des MV1 (1:1:1) angenommene Alterungstemperatur betrug  $100^\circ\text{C}$ . Im Vergleich zur Viskositätskurve des reinen Altpulvers führen alle drei Pulvermischungen zu einer Herabsetzung der Viskosität auf ein Niveau, welches eine Verarbeitbarkeit und dementsprechend eine Wiederverwendung zulässt.

Die entwickelte und aufgezeigte modellbasierte Qualitätsregelung bietet somit zusammenfassend die Möglichkeiten, den Einfluss des Materials als Störgröße zu erkennen und für den Prozess sowohl über eine Prozessparameterkorrektur als auch über Pulvermischungen zu beherrschen bzw. im Sinne einer qualitäts-

gesicherten Fertigung auszuregeln. Diese Wirkungsweise wird nachfolgend abschließend experimentell überprüft.

## 6.4 Experimentelle Erprobung der Qualitätsregelung

Die experimentelle Erprobung erfolgte für einen vorausberechneten Prozesszustand sowohl innerhalb als auch außerhalb der definierten Verarbeitungsgrenzen. Das zur Überprüfung der Wirkungsweise der Qualitätsregelung verwendete Material wies eine Alterungszeit von  $t_A = 25h$  auf. Es repräsentiert somit ein Pulver, welches bereits stark durch die prozessbedingte Alterung in seinen rheologischen Eigenschaften verändert wurde. Dieses Altpulver wurde mithilfe eines Vakuum-Trockenschanks für 25 Stunden bei einer Alterungstemperatur von  $T_A = 174^\circ C$  unter inerter Atmosphäre und somit unter identischen Bedingungen, die zur systematischen Alterung (vgl. Kap.3.3) definiert wurden, gealtert. Aufgrund dieser Vorgehensweise bestand demnach kein Überlaufpulver, sodass die Mischung von 1:1:1 im Weiteren nicht berücksichtigt wurde. Das Altpulver weist mit Blick auf das Prozessfenster eine unzulässige Verarbeitbarkeit auf (Abbildung 6.6).

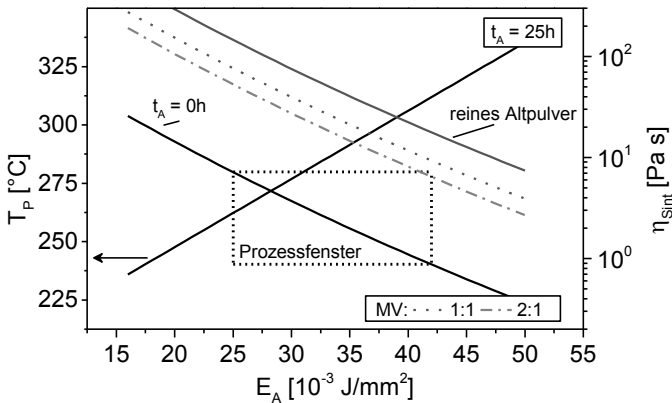


Abbildung 6.6: Rückführung der Verarbeitbarkeit für ein Altpulver mit  $t_A = 25h$

Es ist zu erkennen, dass demnach eine Rückführung der Verarbeitbarkeit ausschließlich über eine Pulvermischung mit einem Verhältnis von neuem zu altem Pulver von 2:1 möglich ist, wobei der Bereich der zulässigen Verarbeitbarkeit relativ gering ist. Eine Rückführung der Qualität auf Basis einer Prozessparameterkorrektur, wie in Kapitel 6.3 mithilfe der Referenzkurve und der Verwendung einer Linie gleicher Viskosität aufgezeigt wurde, ist infolge des großen Abstands der Viskositätskurve des reinen Altpulvers zur Referenz sowie zum Prozessfenster nicht möglich. Die experimentelle Überprüfung erfolgte demnach unter Verwendung einer Pulvermischung mit einem MV von 2:1 von neuem zu altem ( $t_A = 25h$ ) Pulver. Die Viskositätskurve dieser Pulvermischung schneidet die rechte sowie die obere Grenze des definierten Prozessfensters. Die Verarbeitung innerhalb dieser Grenzen ist für die folgende Prozessparameterkombination, die mithilfe des Optimierers bestimmt wurde, zulässig.

**Tabelle 6-3: Zulässige Prozessparameterkombination für 0h/25h Pulvermischung**

Laserleistung	[W]	44
Scanabstand	[mm]	0,15
Scangeschwindigkeit	[m/s]	7

Dieses Optimierungsergebnis wurde durch die Vorgabe zum Variationsbereich und der Schrittweite der Prozessparameter bedingt. Aus diesem Prozesszustand resultiert eine

- Flächen-Energiedichte  $E_A$  von circa  $41,9 \cdot 10^{-3} \text{ J/mm}^2$  und eine
- Schmelztemperatur  $T_p$  von circa  $311,6^\circ\text{C}$ .

Die für diese Temperatur vorausberechnete Viskosität beträgt circa  $6,5 \text{ Pas}$ .

Die experimentelle Erprobung erfolgte auf einer DTM Sinterstation 2500. Die Anlage verfügte über eine Bauraumverkleinerung von 190 mm Länge und 140 mm Breite, was den Vorteil einer geringeren Pulvermenge zur Verarbeitung sowie eine maximal mögliche Anzahl von Probekörpern bedingt. Für die generative Fertigung der Versuchsbauteile, bei denen es sich um Zugprobekörper vom Typ A nach EN ISO 3167:2003 handelte, wurde eine Schichtdicke von 0,1 mm und eine Pulverbetttemperatur von  $179^\circ\text{C}$  festgelegt. Die Zugprobekörper vom Typ A konnten aufgrund der begrenzten Pulvermenge von 3 kg ausschließlich in x-Richtung gefertigt werden. Die Herstellung von Probekörpern in x- und in z-Richtung erfolgte für Zugprobekörper, die mit einem Faktor von 0,5 skaliert wurden und demzufolge eine um die Hälfte geringere Gesamtlänge sowie Breite des verjüngten Teils aufwiesen (nachfolgend Typ A/2). Die Dicke war für alle Probekörper gleich und betrug circa 4 mm. Die Probekörper wurden im Anschluss an ihre Herstellung in Anlehnung an DIN EN ISO 291 unter normklimatischen Bedingungen bis zum Erreichen eines Feuchtigkeitsgleichgewichts gelagert. Die Zugprüfung erfolgte nach DIN EN ISO 527-1 unter Verwendung einer Zugprüfmaschine des Typs MTS Landmark®. Die Bestimmung der Bruchspannung und -dehnung erfolgte bei Prüfgeschwindigkeiten für

- Typ A von 50 mm/min und
- Typ A/2 von 20 mm/min.

Tabelle 6-4 stellt die zur Verarbeitung wesentlichen Prozessdaten nachfolgend zusammen.

Tabelle 6-4: Prozessdaten zur experimentellen Erprobung der Qualitätsregelung

Prozessparameter		PPK 1	PPK 2	PPK 3
Laserleistung	[W]	44	28	44
Scangeschwindigkeit	[mm/s]	7000	7400	7000
Scanabstand	[mm]	0,15	0,15	0,15
Schichtdicke	[mm]	0,10	0,10	0,10
Flächen-Energiedichte	[J/mm <sup>2</sup> ]	0,042	0,025	0,042
Volumen-Energiedichte	[J/mm <sup>3</sup> ]	0,42	0,25	0,42
Schmelzetemperatur	[°C]	311,6	262,2	311,6
Viskosität	[Pa s]	6,5	51,5	6,5

Die Prozessparameterkombination PPK1 und PPK3 repräsentieren die auf Basis der modellbasierten Qualitätsregelung berechnete zulässige Prozessparameterkombination (Tabelle 6-3), wohingegen die Prozessparameterkombination PPK2 eine mit Blick auf die berechnete Viskosität und das Prozessfenster (Abbildung 6.6) unzulässige Prozessparameterkombination darstellt. Die Ergebnisse aus den mechanischen Zugprüfungen werden im Hinblick auf die Wirkung der modellbasierten Qualitätsregelung diskutiert und sind nachfolgend veranschaulicht. In der folgenden x-Achsen- Beschriftung verweist die Zahl auf die Prozessparameterkombination aus der Legende, das „x“ und das „z“ auf die Baurichtung und das „A“ bzw. „A/2“ auf den Typ des Probekörpers.

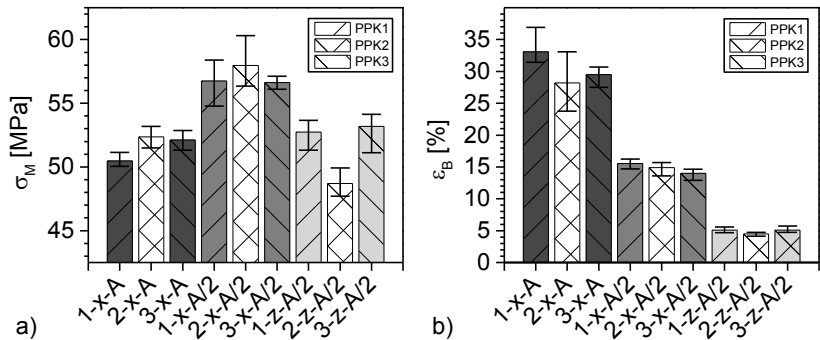


Abbildung 6.7: Überprüfung der Wirksamkeit der modellbasierten Qualitätsregelung mithilfe von; a) Zugfestigkeit; b) Bruchdehnung (tabellarische Werte siehe Anhang)

Es ist zu erkennen, dass die Zugfestigkeit für PPK1 und PPK3 im Vergleich zu PPK2 einen geringeren Streubereich in x-Richtung sowie ein signifikant höheres Zugfestigkeitsniveau in z-Richtung aufweist. Unterschiede in Bezug auf das Zugfestigkeitsniveau in x-Richtung sind indessen bei Betrachtung der Streubalken unwesentlich. Die Ergebnisse zur Bruchdehnung sind in Bezug auf ihre Aussage mit denen zur Zugfestigkeit vergleichbar.

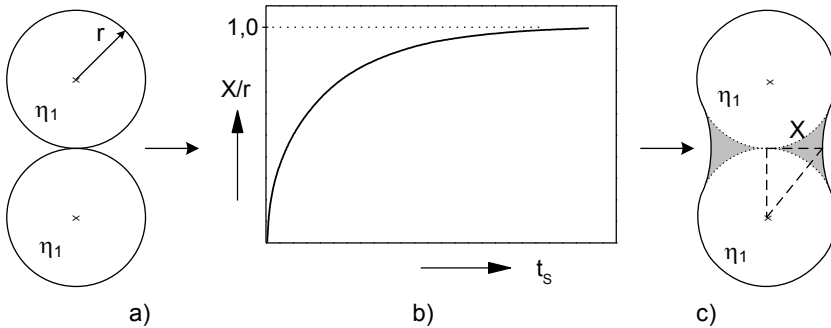


Zusammenfassend ist festzustellen, dass die experimentelle Erprobung in Bezug auf die Absolutwerte der ermittelten Zugfestigkeits- und Bruchdehnungsergebnisse in x-Richtung keine eindeutige Aussage zulässt. Die auf Basis des Prozesswissens und des definierten Prozessfensters als unzulässig berechnete Prozessparameterkombination weist im Vergleich zur zulässigen Prozessparameterkombination sowohl ein vergleichbares Zugfestigkeitsniveau als auch ein vergleichbares Bruchdehnungsniveau auf. Die Streubereiche für die zulässige Prozessparameterkombination sind ausschließlich in x-Richtung und lediglich vereinzelt geringer. Für das Ergebnis in z-Richtung ist festzustellen, dass die zulässige gegenüber der unzulässigen Prozessparameterkombination ein signifikant höheres Zugfestigkeitsniveau sowie ein geringfügig höheres Bruchdehnungsniveau zur Folge hat.

Die vorliegenden Ergebnisse lassen damit die Schlussfolgerung zu, dass die modellbasierte Qualitätsregelung grundlegende Zusammenhänge zwischen Material-, Prozess- und Bauteileigenschaften aufzeigt und zu diesem Zweck verwendet werden kann. Eine eindeutige Aussage anhand dieser Ergebnisse, die darüber hinaus lediglich Kurzzeit-Eigenschaften repräsentieren, ist mit Bezug auf die Wirksamkeit der entwickelten modellbasierten Qualitätsregelung noch nicht möglich. Aufgrund dessen wurde eine zusätzliche Überprüfung von Oberflächeneigenschaften oder dynamisch-mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise von Blattmeier [Bl12] aufgezeigt, nicht zur weiteren Überprüfung der Wirksamkeit der modellbasierten Qualitätsregelung in Betracht gezogen. Vielmehr wird zur Klärung der Schlussfolgerung, dass die Wirksamkeit der modellbasierten Qualitätsregelung nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, ein qualitatives Modell als Erklärungsansatz vorgestellt.

Die Wiederverwendung von Altpulvern in nachfolgenden Bauprozessen wird in den allermeisten Fällen die Verarbeitung in Form von einer Pulvermischung zur Konsequenz haben. Die dargestellten Zusammenhänge in Bezug auf die Rückführung der Verarbeitbarkeit unter der Annahme des definierten Prozessfensters (vgl. Kap.6.3) stellen diesbezüglich heraus, dass eine Rückführung der Qualität für Altpulver lediglich für kurze Alterungsdauern mithilfe einer reinen Prozessparameterkorrektur möglich ist. Die modellbasierte Qualitätsregelung greift daher, wie am Beispiel der experimentellen Überprüfung aufgezeigt, auf die Verwendung einer Pulvermischung zurück. Die Rückführung der Qualität erfolgt auf Basis einer berechneten Mischungsviskosität (siehe Gl. 9-7 im Anhang). In der Modellvoraussage wird demnach unterstellt, dass das Fließverhalten der Pulvermischung homogen ist und durch ein einheitliches Niveau einer Mischungsviskosität charakterisiert wird. Mit Bezug auf die zur experimentellen Überprüfung der Qualitätsregelung verwendete Pulvermischung (0/25h) wird die Entstehung der Schmelzeschicht insbesondere durch die Tatsache bestimmt, dass Kunststoffpulverpartikel mit signifikant unterschiedlichen Viskositätsniveaus im Pulverbett nebeneinander vorliegen. Es ist daher zu erwarten, dass das unter dem Einfluss von Oberflächenspannungen stattfindende viskose Fließen für jedes einzelne Kunststoffpulverpartikel stark unterschiedlich ausgeprägt ist. Die zu belichtende Pulverschüttung wird sich demnach sowohl in Bezug auf die Partikelkoaleszenz als auch in Bezug auf das Aufschmelzverhalten inhomogen verhalten. Die Veranschaulichung der Partikelkoaleszenz erfolgt in der Regel unter Verwendung von sogenannten Teilchen-Sintermodellen, wobei vorzugsweise Zweiteilchen-Sintermodelle betrachtet werden. Ein Mehrteilchen-Sintermodell wurde von

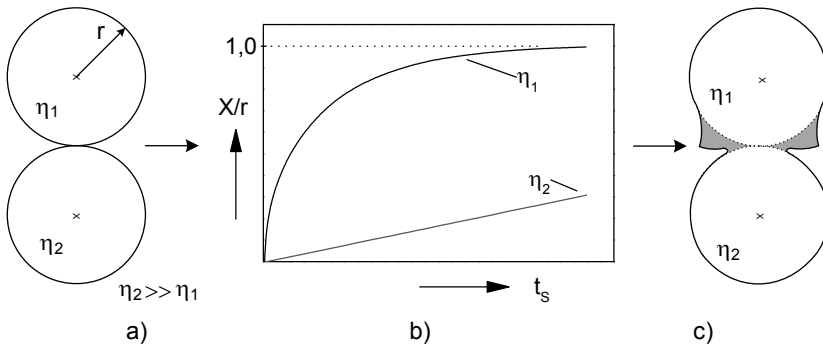
Asgarpour et al. [AB+11] vorgestellt. Grundlage der Betrachtung der Sintermodelle ist das Wachstum des Sinterhalses als Funktion der Sinterzeit. Abbildung 6.8 stellt hierzu zuerst ein Zweiteilchen-Sintermodell sowie das Sinterhalswachstum schematisch dar. Hierbei wird des Weiteren angenommen, dass die Teilchen zunächst gleiche Stoffeigenschaften besitzen.



**Abbildung 6.8: Zweiteilchen-Ein-Stoff-Sintermodell (schematisch)**  
a) Kontaktstadium; b) Sinterhalswachstum c) Endstadium

Wie in Abbildung 6.8 zu erkennen ist, findet die Partikelkoaleszenz in verschiedenen Stadien statt. Innerhalb des Kontakts- und Endstadiums kommt es zu dem sogenannten Sinterhalswachstum. Dieses Wachstum wird durch die Änderung des dimensionslosen Sinterhalsradius  $X/r$  beschrieben (schematischer Verlauf in Abbildung 6.8b). Bellehumeur et al. [BBV96] stellen beispielsweise in diesem Zusammenhang verschiedene mathematische Ansätze zur Berechnung des Sinterhalswachstums sowie experimentelle Untersuchungen vor. Charakteristisch ist ein progressiver, gegen einen Grenzwert strebender Verlauf, der das Ende der treibenden Kraft – Minimierung der freien Oberflächenenergie – anzeigt und die Partikelkoaleszenz beendet. Bei diesem Sintermodell ist aufgrund von gleichen Stoffeigenschaften zu erkennen (Abbildung 6.8c), dass die Teilchen homogen zusammenwachsen (grau markierter Bereich). Für das Zusammenwachsen von Kunststoffpulverpartikeln mit signifikant unterschiedlichen stofflichen Eigenschaften, d.h. unterschiedlichen Viskositätsniveaus, ist ein homogenes Sinterhalswachstum bei identischen Teilchengometrien nicht zu erwarten. Diese Tatsache trifft für die zur experimentellen Überprüfung der modellbasierten Qualitätsregelung eingesetzte Pulvermischung zu. Das Zusammenwachsen der Partikel wird demnach besser durch ein Zweiteilchen-Zwei-Stoff-Sintermodell repräsentiert, welches in Abbildung 6.9 veranschaulicht ist.

In diesem Fall ist das Sinterhalswachstum durch zwei unterschiedliche Verläufe charakterisiert, wie in Abbildung 6.9b zu erkennen ist. Während das Teilchen mit der geringeren Viskosität ( $\eta_1$ ) einen nahezu vollständigen Sinterhals ausbildet, ist beim Teilchen mit der signifikant höheren Viskosität ( $\eta_2$ ) bei gleicher Sinterzeit das Sinterhalswachstum kaum fortgeschritten. Als Konsequenz dieses Zweiteilchen-Zwei-Stoff-Sintermodells wurde das in Abbildung 6.9c dargestellte Endstadium, bei dem die Teilchen inhomogen zusammengewachsen sind (grau markierter Bereich), angenommen.



**Abbildung 6.9: Zwei-Teilchen-Zwei-Stoff-Sintermodell (schematisch)**  
**a) Kontaktstadium; b) Sinterhalswachstum c) Endstadium**

In der vorgestellten modellbasierten Qualitätsregelung nutzt die Modellvoraussetzung die Mischungsviskosität als einheitliche Stoffeigenschaft der Pulverschüttung zur Beurteilung einer zulässigen sowie unzulässigen Prozessparameterkombination. Der Vergleich zwischen der Modellvoraussetzung und der zur Beurteilung der Wirksamkeit der Qualitätsregelung herangezogenen mechanischen Eigenschaften lieferte hierzu kein eindeutiges Ergebnis. Hierfür ist insbesondere der Unterschied zwischen im Modell angenommenen homogenen Stoffeigenschaften und dem inhomogenen Sinterhalswachstum einer Pulvermischung aus Neu- und Altpulver, das qualitativ mithilfe des Zweiteilchen-Zwei-Stoff-Sintermodells veranschaulicht wurde, als eine Ursache zu vermuten. Darüber hinaus ist in Abbildung 6.9b angedeutet, dass eine unterschiedlich lange Sinterzeit zur Ausbildung eines bestimmten Sinterhalses für stark unterschiedlich viskose Kunststoffpulverpartikel zu erwarten ist. Es ist jedoch anzunehmen, dass das Sinterhalswachstum dominierende Viskositätsniveau stark von der infolge der Laserbelichtung resultierenden Temperaturänderungen (vgl. Kap.5.5) abhängig und dementsprechend nicht konstant ist. Insbesondere die Geschwindigkeit der Temperaturänderungen wird hierbei eine wesentliche Rolle für die Geschwindigkeit des Sinterhalswachstums spielen, d.h., sich darauf auswirken, ob das Sinterhalswachstum auf einem hohen oder geringen Viskositätsniveau stattfindet und schließlich in der Konsequenz die Porosität und damit sowohl das mechanische Eigenschaftsprofil generativ gefertigter Bauteile als auch maßgeblich deren Streuungen bestimmt.

## 7. Zusammenfassung / Summary

In dieser Arbeit ist es gelungen, ein semi-empirisches Materialmodell zu entwickeln, das in der Lage ist, prozessbedingte Eigenschaftsveränderungen von unversinterten PA 12 Kunststoffpulvern beim Lasersintern zu berechnen. Mithilfe dieses neuartigen Modells wurden des Weiteren erstmalig Wechselwirkungen zwischen Material- und Prozesseigenschaften dargestellt sowie eine modellbasierte Qualitätsregelung für den Lasersinterprozess unter Nutzung von Prozesswissen erarbeitet. Der wesentliche Nutzen besteht darin, dass das entwickelte Modell die Voraussetzung bietet, den Einfluss des Materials bei der Wiederverwendung – die Recycling-Raten betragen zwischen 30 und 50% – eines eingesetzten Kunststoffpulvers hinsichtlich seiner streuungsverursachenden Wirkung auf den Prozess zu bewerten sowie Abweichungen in Bezug auf Toleranzvorgaben zu erkennen. Diese Möglichkeit ist als eine wesentliche Voraussetzung sowie Forderung mit Bezug auf eine qualitätsgesicherte Fertigung beim drucklosen Lasersintern anzusehen, da die erzielbaren Prozessfähigkeiten und dementsprechend Qualitätsschwankungen nach heutigem Stand des Wissens weiterhin in einer starken Abhängigkeit von einem Material – PA 12 gehört zu den am häufigsten eingesetzten Sinterwerkstoffen – mit signifikant zeit- und temperaturabhängigen Eigenschaften stehen.

Mithilfe der Oszillationsrheometrie gelang es die Veränderlichkeit der Eigenschaften – thermorheologische Eigenschaften – in der Schmelzephase infolge eines kombinierten Einflusses von Zeit und Temperatur nachzuweisen sowie die Alterungsursache zu identifizieren. Die Wirkung der Alterung auf Eigenschaftsveränderungen konnte darüber hinaus in der Festphase durch eine ergänzende Messung unter Verwendung der Chemilumineszenz bestätigt werden. Charakteristisch für diese Eigenschaftsveränderungen war ein exponentiell wachsendes, gegen einen Grenzwert strebendes Verhalten, das im weiteren Verlauf, d.h. mit zunehmendem Zeiteinfluss, nahezu unveränderlich blieb. Es konnte darüber hinaus festgestellt werden, dass der wechselwirkende Einfluss der Temperatur die Geschwindigkeit der Eigenschaftsveränderungen mitbestimmt. Aus den Ergebnissen wurde der Schluss gezogen, dass die prozessbedingten Eigenschaftsveränderungen (Alterung) durch eine Festphasen-Nachkondensation des Kunststoffpulvers, die einen Molmassenaufbau sowie eine Veränderung der Molmassenverteilungsbreite bewirkt, verursacht werden. Eine signifikante Veränderung insbesondere der rheologischen Eigenschaften wurde in Bezug auf die zu erwartenden Konsequenzen geschlossen. Die Bestätigung dieser Erwartung wurde u.a. unter Verwendung einer Methode erbracht, die lediglich eine technologische Kenngröße zur Bestimmung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen liefert. Die als Schmelzindexmessung bekannte Methode hat sich als fähig erwiesen, das Viskositätsniveau sowie alterungsbedingte Veränderungen mit einer hohen Empfindlichkeit sowie einer guten Wiederholgenauigkeit des Messergebnisses anzuzeigen. Sie wird demnach zur Qualitätskontrolle der Kunststoffpulver empfohlen. Darüber hinaus wurden die Zusammenhänge, die zur erfolgreichen Materialmodellbildung geführt haben, im Wesentlichen auf Basis dieser Methode erarbeitet. Das hieraus abgeleitete Materialmodell ermöglicht erstmals die Berechnung einer zeit- und temperaturinvarianten Masterkurve für ein Material mit thermorheologisch komplexem Fließverhalten. Erreicht wurde das durch die Einführung eines neuartigen Verschiebungsfaktors, der die alterungs-

bedingten strukturellen Änderungen in Korrelation zu den Eigenschafts-  
veränderungen des Fließverhaltens des Kunststoffs setzt. Zur formalen  
Beschreibung dieses Strukturänderung-Verschiebungsfaktors, der auf einem  
einfachen kinetischen Ansatz beruht, wurde die Gleichsinnigkeit der Wirkung von  
Zeit und Temperatur auf die strukturelle Änderung des Kunststoffs ausgenutzt. Die  
Verwendung dieser Gleichsinnigkeit lässt des Weiteren die Beschreibung der  
Eigenschaftsänderung sowohl in der Festphase als auch in der Schmelze zu. Dies  
stellt eine maßgebliche Anforderung aufgrund der Tatsache, dass das eingesetzte  
Material strukturellen Änderungen in der festen sowie in der flüssigen Phase  
unterliegt, dar. Eine alterungsbedingte Änderung der Partikelgrößen und deren  
Verteilungen als Resultat einer systematischen Alterung wurden im Gegensatz  
hierzu nicht ermittelt. Auf Basis dieser Ergebnisse zur Partikelgrößenanalyse wurde  
konstatiert, dass Alterung weder eine Änderung der Absorption der einwirkenden  
Laserleistung noch eine Änderung der Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den  
Partikeln innerhalb der aufgetragenen Pulverschicht bewirkt und der Sinterprozess  
– die Entstehung der Schmelzeschicht – demzufolge ausschließlich durch die  
signifikanten Änderungen der rheologischen Eigenschaften bestimmt wird. Mithilfe  
der thermischen Analyse konnte eine Verschiebung der Schmelztemperatur zu  
höheren Temperaturen, verursacht durch den Effekt der Alterung sowie durch eine  
Nachkristallisation, ermittelt werden. In diesem Zusammenhang wurde eine  
insbesondere durch die Nachkristallisation bedingte Erhöhung der Oberflächen-  
energie der Partikel vermutet, die die Fließfähigkeit des Schüttguts in dieser  
Konsequenz durch die Zunahme der Haftkräfte zwischen den Partikeln (stärkerer  
Zusammenhalt) zunehmend beeinträchtigt. Auf Basis der thermischen Analyse  
konnte darüber hinaus eine Verbreiterung des Prozessfensters als Folge eines  
überlagerten Effekts aus Nachkristallisation und Alterung bestimmt werden. Des  
Weiteren wurden erstmals am PA 12 thermische Analysen bei prozessnahen  
Temperaturänderungen mithilfe einer Flash-Dynamischen Differenz Kalorimetrie  
bei mehreren Tausend K/s durchgeführt. Mit dieser Methode gelang es,  
Zusammenhänge zwischen den Phasenumwandlungen und deren  
Umwandlungswärmen in einem großen Heiz- und Kühlratenbereich zu  
untersuchen. Eine zusätzliche Verschiebung der Schmelztemperatur konnte  
allerdings sowohl methodenbedingt als auch aufgrund von Reorganisations-  
vorgängen beim Aufheizen nicht ermittelt werden. Auf Basis eines Vergleichs  
zwischen Neu- und Altpulver wurden jedoch merkbare Unterschiede in Bezug auf  
die Heizratenabhängigkeit der Schmelztemperatur und -enthalpie festgestellt.

Die Überprüfung der Modellvorhersage wurde insbesondere hinsichtlich ihrer  
Übertragbarkeit auf den Lasersinterprozess diskutiert. Im Fokus stand der Einfluss  
der Verarbeitungsbedingungen, wobei Unterschiede im Wesentlichen in Bezug auf  
das Temperaturniveau sowie auf den zeitlichen Einfluss im Vergleich zu den  
Messbedingungen der Eigenschaftsuntersuchungen bestanden. Es hat sich unter  
der Annahme eines zeitlichen Temperaturverlaufs als Folge der eingebrachten  
Laserenergie herausgestellt, dass eine fortschreitende strukturelle Änderung im  
Prozess aufgrund der Geschwindigkeit der Temperaturänderungen ausge-  
schlossen werden konnte. Die Anwendbarkeit des Modells innerhalb einer  
modellbasierten Qualitätsregelung wurde demnach als gegeben konstatiert.

Das Modell wurde im Anschluss als Bestandteil in einer modellbasierten  
Qualitätsregelung unter Nutzung von Prozesswissen eingesetzt und die  
Wirkungsweise dieser Qualitätssicherungsstrategie experimentell überprüft. Die

modellbasierte Qualitätsregelung wurde als eine sogenannte Offline-Qualitätsregelung bzw. -prognose vorgeschlagen, die ungewünschte materialinduzierte Prozessstreuungen bzw. -störungen vor der Verarbeitung über die Modellvorhersage erkennt und bei einer unzulässigen Abweichung oder Differenz Korrekturmaßnahmen zugunsten einer konstanten Bauteilqualität vorschlägt. Mit Bezug hierauf wurde die Möglichkeit einer Korrektur sowohl durch eine Prozessparameteroptimierung als auch durch eine vorgegebene Pulvermischung aufgezeigt.

Die experimentelle Überprüfung erfolgte für zwei Prozesszustände, die jeweils entsprechend der Modellvoraussage eine zulässige sowie eine unzulässige Verarbeitbarkeit bzw. Viskosität einer Kunststoffpulvermischung in Bezug auf ein vorgegebenes Prozessfenster darstellten. Die abschließende Bewertung der Wirkungsweise dieser modellbasierten Qualitätsregelung erfolgte anhand von mechanischen Eigenschaftskennwerten. Grundsätzlich konnten Unterschiede zwischen den mechanischen Eigenschaften in Bezug auf die vorausberechneten Prozesszustände erkannt werden. Eine Schlussfolgerung, nach der die vorausberechneten Prozesszustände eindeutig als zulässig oder unzulässig bestätigt oder widerlegt werden konnten, war allerdings in der Konsequenz nicht möglich. Dieses Resultat wurde im Wesentlichen auf eine inhomogene Aufschmelzcharakteristik sowie auf einen inhomogenen Sinterprozess der Pulvermischung zurückgeführt und qualitativ unter Verwendung eines Zweiteilchen-Zwei-Stoff-Sintermodells diskutiert.

## Summary

In this thesis, a semi-empirical material model was successfully developed that is able to predict process related material property changes of un-molten PA 12 polymer powder in laser sintering. Moreover, the model provides for the first time the possibility to describe and illustrate interactions between the material and process properties. In addition, the model was used under utilization of processing knowledge to accomplish a model based predictive quality control for laser sintering. As a substantial benefit or advantage, the material model exhibits the ability to assess the cause of deviation on the process and quality demands or specifications, respectively, due to the influence of unmolten and reused (recycled) polymer powder mentioning recycling ratios of 30 to 50%. This ability is to be seen as a fundamental requirement and demand with respect to a quality assured production. As an up to now existent challenge, laser sintering as an unpressurized manufacturing process and its achievable process capabilities and corresponding quality deviations possesses a strong dependency to a material – PA 12 is the most widely used sintering material – with significant time and temperature dependent properties.

Measurements using oscillating rheometry proved the changeability of properties – thermorheological properties – as a result of a combined time and temperature influence in the molten phase. Moreover, the cause for aging was identified. In addition, this property changing effect was confirmed in solid phase using the chemiluminescence method. The basic character of these property changes was an exponential and limited growth behavior that remained nearly constant regarding a further progressing time influence. Moreover, it was found that the interacting influence of temperature additionally affects the rate of these property changes. Based on these results, a solid-state condensation leading to a molar mass build-up as well as to a change of molar mass distribution was concluded as a cause for the process related property changes or process related aging, respectively. Consequently, a significant change with referring to rheological properties was expected. This expectation was confirmed by conducting a method that solely provides a technological property in order to determine the flow behavior of a polymer melt. This method which is known as melt index has proved itself to be capable in order to monitor the viscosity level as well as its changes referring to process related aging with a high sensitivity and repeatability of the measurement. Because of this fact, the melt index is recommended for the quality control of polymer powder in laser sintering. Moreover, the fundamental relationships for the successful material model development were accomplished based on this method. The material model provides for the first time the possibility to calculate a time and temperature invariant master curve for a material with thermorheological complex flow behavior. This fact was achieved by introducing a novel shift factor that correlates aging related structural changes to flow behavior changes of the polymer. The shift factor that was named structural change shift factor was mathematically expressed based on a simple kinetic approach. The shift factor takes advantage of the similarity relationship between time and temperature on the structural change of the polymer. The utilization of this similarity gives furthermore the possibility to determine property changes in solid as well as in molten state. In fact, this is a fundamental requirement because of the fact that structural changes occur in solid as well as in molten state with respect to the material. In contrast to flow properties,

particle size and size distribution of the PA 12 powder did not show any dependence on systematical aging. Based on the results from particle size analysis, it was stated that aging neither causes a change with respect to the absorption of laser power into the powder bed nor affects the number of particle contacts within the powder bed layer. Consequently, the sintering process (melt formation) was expected to be solely dependent on the significant changes of the rheological properties. Results from thermal analysis proved a shift of the melting temperature to higher temperatures due to the effects of aging as well as post crystallization. In this context, an increase of surface energy of powder particles was assumed as result of post crystallization inducing a progressively deterioration of powder flow ability due to an increase of adhesive forces between powder particles. In addition, results from thermal analysis showed a broadening of the laser sintering processing window as a cause of overlaid aging and post crystallization influences. Moreover, for the first time F-DSC measurements were carried out in context with the investigation of a laser sintering material for an enhanced study of the melting behavior at heating rates close to the process, i.e. at several thousands of Kelvin/s. Results for the phase changes as well as the heat of phase changes were obtained in a wide variation of heating and cooling rates. According to the observation, an additional shift of the melting temperature due to reorganization processes of the sample during the heating cycles was not found. However, based on a comparison of results for un-aged and aged powders significant differences regarding melting temperature and heat of fusion were determined with respect to their heat rate dependence.

The verification of the model prediction in this study was particularly discussed with respect to its applicability on the laser sintering process. The main focus was put on the influence of the processing conditions on further aging or structural change, respectively. Differences to measuring conditions used for properties investigations exist basically regarding the temperature level as well as its duration. However, an additional progression of structural change based on an assumed time-invariant temperature profile as result of laser energy exposure could be neglected due to high rate of the temperature changes. The applicability of the model within a model based predictive quality control was therefore stated as given.

The material model was further used under utilization of processing knowledge within a model based predictive quality control and verified experimentally. This model based predictive quality control was proposed as an offline quality prognosis. The purpose was to detect undesired material induced process deviations before the manufacturing step. In case of an unallowable deviation a compensation was proposed to ensure a constant level of part quality. A process parameter optimization and pre-defined powder mixtures were used as control procedures.

The validation of the model based predictive quality control was done for two processing states. According to the model prediction, the processing states represented a tolerable and intolerable processibility or viscosity of a PA 12 powder mixture referring to a defined processing window. The validation was carried out based on a comparison of part properties. Mainly, differences in mechanical properties with respect to the predicted processing states could be observed. However, a conclusion that allowed a clear confirmation or confutation of the predicted processing states was not possible. This result was basically reduced to an inhomogeneous melting characteristic as well as an inhomogeneous sintering



process and discussed qualitatively based on a two-particle-two-materials-sintering model.

## 8. Fazit und Ausblick

Das in dieser Arbeit entwickelte semi-empirische Materialmodell kann sowohl zur Voraussage von prozessbedingten Eigenschaftsveränderungen sowie zur Regelung bzw. zur Rückführung der Qualität/Verarbeitbarkeit von Altpulvern zum Zweck einer qualitätsgesicherten Fertigung beim Lasersintern eingesetzt werden. Die Modellvoraussage beruht auf thermorheologischen Eigenschaften und greift zur Regelung auf einen Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und Prozesswissen zurück.

Die Verwendung einer technologischen Kenngröße zur Untersuchung der thermorheologischen Eigenschaften gerade mit Bezug auf den Lasersinterprozess hat sich als zweckdienlich und fähig erwiesen. Es konnte gezeigt werden, dass bereits relativ kurzzeitige prozessbedingte Eigenschaftsveränderungen mit einer hohen Empfindlichkeit und Wiederholgenauigkeit angezeigt werden können. Die Modellvoraussage weist weiterhin mit den gemessenen prozessbedingten Eigenschaftsveränderungen bereits eine gute Übereinstimmung auf. Eine zusätzliche Verbesserung der Prognosegüte erfordert eine breitere Datenbasis, die Eigenschaftsschwankungen unterschiedlicher Chargen, Unterschiede in Bezug auf die Variation der Pulverbetttemperatur (Alterungstemperatur) und Unterschiede bezüglich der systematischen Alterung und der Alterung von Kunststoffpulvern im Prozess berücksichtigt. Darüber hinaus wäre es von Interesse, die Verwendung des Modells zur Voraussage von prozessbedingten Eigenschaftsveränderungen für andere Sinterwerkstoffe als Polyamid 12 zu überprüfen. Bei einem ähnlichen Modellverhalten könnte das Modell auf Basis eines reduzierten Versuchsumfangs und neuer Parameterkalibrierung zur Beurteilung der streuungsverursachenden Wirkung und damit zur Qualifizierung neuer Werkstoffe eingesetzt werden.

Die Regelung und Prognose einer zulässigen oder unzulässigen Verarbeitbarkeit von Kunststoffpulvern auf Basis des Materialmodells ist abhängig vom ermittelten Prozesswissen, d.h. vom Zusammenhang zwischen eingebrachter, berechneter Energiedichte und der gemessenen, maximalen Schmelzetemperatur, die innerhalb der modellbasierten Qualitätsregelung genutzt wird. Die auf Basis der Online-Thermografie gemessenen Temperaturänderungen können lediglich lokal erfasst werden. Des Weiteren ist die Zuverlässigkeit der Temperaturanzeige stark von der Schüttdichte im Pulverbett abhängig, sodass eine lokale Temperaturüberwachung zu ungewünschten Messungenauigkeiten führen kann. Zusätzliche Abweichungen zwischen Modellvoraussage und Experiment sind bei Pulvermischungen durch die Inhomogenität der Aufschmelzcharakteristik und des Sinterprozesses bedingt, wie qualitativ mithilfe des Zweiteilchen-Zwei-Stoff-Sintermodells dargestellt wurde. Die Berücksichtigung dieser Inhomogenitäten innerhalb der modellbasierten Qualitätsregelung ist denkbar. Im Hinblick auf einen inhomogenen Sinterprozess müsste die Modellvoraussage nicht auf die Mischungsviskosität als Qualitätskriterium, sondern auf die resultierende Sinterzeit unter Verwendung beispielsweise eines Zweiteilchen-Zwei-Stoff-Sintermodells zurückgreifen. Die Definition einer zulässigen Sinterzeit als Qualitätskriterium müsste sich hierbei an dem Teilchen, das die Geschwindigkeit des Sinterprozesses dominiert, orientieren. Auf dieser Basis wäre es weiterhin denkbar, Empfehlungen für zulässige Mischungsverhältnisse einer Pulvermischung von Neu- und Altpulver abzuleiten. Die Berücksichtigung einer durch die Alterung bedingten inhomogenen Aufschmelzcharakteristik könnte durch ein teilweise verzögertes Sinterhalswachstum erfolgen. Außerdem wäre eine

weitere Betrachtung im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Sinterzeit und dem infolge der Laserbelichtung resultierenden Tempverlauf zur Sicherstellung eines vollständigen Sinterhalswachstums (minimaler Porosität der Bauteile) von Interesse.

Eine kontinuierliche Überwachung der infolge der Laserbelichtung resultierenden Temperaturänderungen könnte sowohl Abweichungen zwischen Modellvoraussage und Kunststoff verarbeitendem Prozess, beispielsweise auf Basis eines Referenztemperaturverlaufs, verringern als auch der Prozessdokumentation, also der Rückverfolgbarkeit der Qualität, dienen. Ein kontinuierlich überwachter Temperaturverlauf bietet darüber hinaus die Möglichkeit der Online-Prognose eines Viskositätsverlaufs auf Basis des Materialmodells, sodass negative Auswirkungen auf Bauteileigenschaften während der Verarbeitung erkannt und im Hinblick auf eine qualitätsgesicherte Fertigung korrigiert werden.

## 9. Anhang

### 9.1 Partikeleigenschaften

Der Durchmesser des projektionsflächengleichen Kreises (geometrischer Äquivalentdurchmesser), wird nach [St09] durch folgende Gleichung definiert

$$d_p = \sqrt{\frac{4 \cdot A_p}{\pi}} \quad \text{Gl. 9-1}$$

mit  $A_p$  als Projektionsfläche. Dieser Durchmesser wird nach [WKL13] auch als  $x_{EQPC}$  (engl.: equivalent projection area of a circle) bezeichnet.

Die Sphärizität  $\psi_s$  ist nach [WKL13] definiert als das Verhältnis vom Umfang des projektionsflächengleichen Kreises  $U_{EQPC}$  zum realen Umfang des Partikels  $U_{real}$  zu

$$\psi_s = \frac{U_{EQPC}}{U_{real}} \quad \text{Gl. 9-2}$$

Das Seitenverhältnis  $\psi_a$  definiert sich über das Verhältnis aus minimalen ( $x_{F,min}$ ) und maximalen ( $x_{F,max}$ ) Feret-Durchmesser, welcher nach Stieß [St09] als senkrechte Projektion des Partikelbildes in Messrichtung auf einer Geraden definiert ist.

$$\psi_a = \frac{x_{F,min}}{x_{F,max}} \quad \text{Gl. 9-3}$$

Als Eigenschaften der Partikelgrößenverteilung wurden die Verteilungsdichte (Gl. 9-4) und die Verteilungsteilungssumme (Gl. 9-5) verwendet, wobei sich Gl. 9-5 durch Integration von Gl. 9-4 ergibt und nach Stieß [St09] zu

$$q_r(x) = \frac{dQ_r(x)}{dx} \quad \text{Gl. 9-4}$$

$$Q_r(x^*) = \int_{x_{min}}^{x^*} q_r(x) dx \quad \text{Gl. 9-5}$$

definiert ist.

Über den Index  $r$  wird die Mengenart definiert, wobei die Mengenart Volumen mit  $r=3$  und die Mengenart Masse  $r=3^*$  angegeben wird. Für eine Dichte von ungefähr  $1\text{ kg/m}^3$  entspricht die Volumenverteilung zugleich auch der Massenverteilung.

9.2 Thermische Eigenschaften

Tabelle 9-1 fasst die bei den Standard-DSC Messungen eingesetzten Probeneinwaagen zusammen.

Tabelle 9-1: Einwaagen Standard-DSC

Alterungszeit t <sub>A</sub>	[h]	0	1	2,5	5	10	20	120
Probeneinwaage	[mg]	4,011	4,002	4,005	4,004	3,996	4,001	4,009

9.3 Rheologische Eigenschaften

Abbildung 9.1 zeigt Viskositätsverläufe für ein PA 12 (Vestamid L1600), das dem Sinterwerkstoff PA 12 (PA2200) chemisch ähnlich ist.

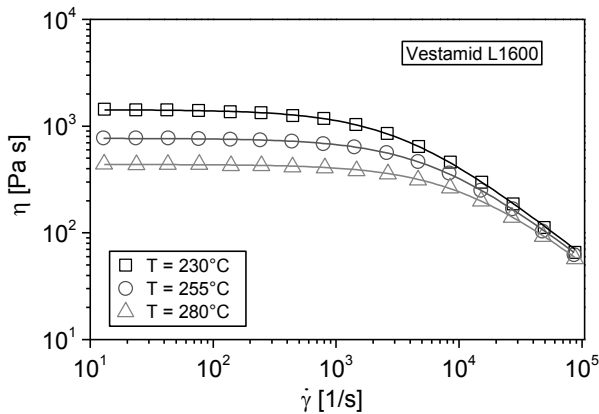


Abbildung 9.1: Viskositätskurven Vestamid L1600 [Quelle: Moldex3D Datenbank]

Die auf Basis des Materialmodells berechneten Verschiebungsfaktoren werden nachfolgend tabellarisch zusammengefasst.

Tabelle 9-2: Temperatur-Verschiebungsfaktor  $a_T$

Mess-temperatur	absolute reziproke Temperatur	Temperatur-Verschiebungsfaktor
$T_M$	$1/T_M$	$a_T$
[°C]	[1/K]	[-]
200	0,00211	3,12
220	0,00203	1,00
240	0,00195	0,35

**Tabelle 9-3: Strukturänderung-Verschiebungsfaktor  $a_{SC}$** 

Alterungs- dauer $t_A$	$a_{SC}$ $T_A = 174^\circ\text{C}$	$a_{SC}$ $T_M = 200^\circ\text{C}$	$a_{SC}$ $T_M = 220^\circ\text{C}$	$a_{SC}$ $T_M = 240^\circ\text{C}$
[s]	[-]	[-]	[-]	[-]
0	1,00	2,60	4,22	6,89
3600	3,11	4,55	6,00	8,40
9000	5,88	7,10	8,34	10,38
18000	9,61	10,54	11,49	13,05
36000	14,64	15,19	15,74	16,66
72000	19,31	19,50	19,69	20,00
432000	21,74	21,74	21,74	21,74

Die Berechnung des Strukturänderung-Verschiebungsfaktors (Abbildung 5.8b) erfolgte entsprechend folgender Vorschrift.

$$\begin{aligned}
 a_{SC} = f(t, T) = a_{SC,UL} - (a_{SC,UL} - 1) \\
 \cdot \exp\left(\left(-k_{0,SC} \cdot t_A \cdot \exp\left(-\frac{E_{0,SC}}{R \cdot T_A}\right)\right)\right) \\
 + \left(-k_{0,SC} \cdot t_M \cdot \exp\left(-\frac{E_{0,SC}}{R \cdot T_M}\right)\right)
 \end{aligned}
 \quad \text{Gl. 9-6}$$

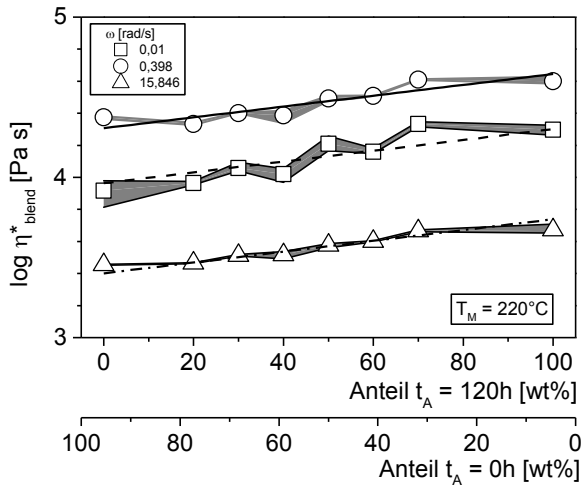
Hierzu wurde die Strukturänderung-Aktivierungsenergie  $E_{0,SC}$  in J/mol verwendet.

## 9.4 Experimenteller Nachweis zum Additivitätsgesetzes

Die vorgestellte modellbasierte Qualitätsregelung greift zur Rückführung der Qualität auf eine Mischungsviskosität im zweiten Regelkreis zurück. Für das hierzu verwendete logarithmische Additivitätsgesetz gilt [SC13].

$$\log \eta_{blend} = \sum \phi_i \cdot \log \eta_i \quad \text{Gl. 9-7}$$

Zusätzlich wurden experimentelle Untersuchungen unter Verwendung der Oszillationsrheometrie durchgeführt. Die hierzu eingesetzten Pulvermischungen wurden mithilfe einer Schwingmühle (CryoMill II) der Fa. Retsch GmbH auf Basis einer optimierten Kombination aus Schwingungsdauer und Frequenz bei Umgebungsbedingungen hergestellt. Abbildung 9.2 zeigt die komplexe Viskosität bei unterschiedlichen, konstanten Kreisfrequenzen als Funktion des Mischungsverhältnisses aus Neu- zu Altpulver. Die grauen Bereiche stellen Streubereiche aus 3 Messwiederholungen dar.



**Abbildung 9.2: Oszillationsrheometrische Messungen zum Nachweis des logarithmischen Additivitätsgesetzes (Linien)**

Anhand des Verlaufs ist zu erkennen, dass die Änderung der komplexen Viskosität mit dem Mischungsverhältnis einer Änderung (Linien) entsprechend dem logarithmischen Additivitätsgesetz entspricht.

9.5 Mechanische Eigenschaften

Tabelle 9-4 fasst die Ergebnisse der mechanischen Eigenschaftsprüfungen (Abbildung 6.7a und b) tabellarisch zusammen. Mittelwert und Streubereich wurden auf Basis von fünf Zugprüfungen ermittelt.

**Tabelle 9-4: Tabellarische Werte für Zugfestigkeit und Bruchdehnung**

	Zugfestigkeit	Streubereich		Bruchdehnung	Streubereich	
	$\sigma_M$	$\sigma_{M,min}$	$\sigma_{M,max}$	$\epsilon$	$\epsilon_{min}$	$\epsilon_{max}$
	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[%]	[%]	[%]
1-x-A	50,48	0,43	0,66	33,07	1,66	3,82
2-x-A	52,36	0,87	0,82	28,20	4,42	4,90
3-x-A	52,12	0,79	0,75	29,48	1,99	1,21
1-x-A/2	56,73	1,95	1,67	15,52	0,84	0,72
2-x-A/2	57,97	1,61	2,34	14,91	1,29	0,80
3-x-A/2	56,62	0,52	0,51	13,98	1,09	0,68
1-z-A/2	52,74	1,43	0,92	5,08	0,39	0,50
2-z-A/2	48,70	0,99	1,22	4,49	0,34	0,23
3-z-A/2	53,19	2,07	0,95	5,10	0,35	0,60

## 10. Literaturverzeichnis

- [AB+11] Asgarpour, M.; Bakir, F.; Khelladi, S.; Khavandi, A.; Tcharkhtchi, A.: Characterization and modeling of sintering of polymer particles. In: Journal of Applied Polymer Science. 5, 119, S. 2784–2792. (2011).
- [AI00a] Alscher, G.: Das Verhalten teilkristalliner Thermoplaste beim Laserintern. Universität-GH Essen, Dissertation. (2000).
- [AI00b] Al-Haj Mustafa, M.: Modellbasierte Ansätze zur Qualitätsregelung beim Kunststoffspritzgießen. Universität-GH Essen, Dissertation. (2000).
- [AR+98] Ahlblad, G.; Reitberger, T.; Terselius, B.; Stenberg, B.: Imaging chemiluminescence technique applied to thermo-oxidation of polymers - possibilities and limitations. In: Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 4611, 261/262, S. 1–7. (1998).
- [Ba57] Bagley, E. B.: End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene. In: Journal of Applied Physics. 5, 28, S. 624. (1957).
- [BA98] Bottenbruch, L.; Alewelt, W.: Polyamide: Kunststoff-Handbuch 3/4. Technische Thermoplaste. München [u.a.], Carl Hanser Verlag. (1998).
- [BB+10] Berumen, S.; Bechmann, F.; Lindner, S.; Kruth, J.-P.; Craeghs, T.: Quality control of laser- and powder bed-based Additive Manufacturing (AM) technologies. In: Physics Procedia, 5, S. 617–622. (2010).
- [BBV96] Bellehumeur, C. T.; Bisria, M. K.; Vlachopoulos, J.: An experimental study and model assessment of polymer sintering. In: Polymer Engineering and Science. 17, 36, S. 2198–2207. (1996).
- [BKV98] Bellehumeur, C. T.; Kontopoulos, M.; Vlachopoulos, J.: The role of viscoelasticity in polymer sintering. In: Rheologica Acta, 37, S. 270–278. (1998).
- [BI12] Blattmeier, M.: Strukturanalyse von lasergesinterten Schichtverbunden mit werkstoffmechanischen Methoden. Universität Duisburg-Essen, Dissertation. (2012).
- [Bo94] Bourdon, R.: Zur Optimierung der Prozeßrobustheit beim Spritzgießen. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation. (1994).
- [BP+12] Bauereiß, A.; Parteli, E.; Riedelbauer, D.; Stingl, M.: Zukunft individuell gestalten: Numerische Simulation pulver- und strahlbasierter additiver Fertigungsprozesse. Industriekolloquium des Sonderforschungsbereichs 814 - Additive Fertigung, Erlangen. (2012).
- [Br13] Breuninger, J.: Generative Fertigung mit Kunststoffen: Konzeption und Konstruktion für Selektives Lasersintern. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag. (2013).



- [BTW10] Blattmeier M.; Töpker J.; Witt G.: Technologische Reife von generativen Herstellungsverfahren für Endanwendungen im Automobilbau. In: RTejournal - Forum für Rapid Technologie. 1, 7. (2010).
- [CB+10] Craeghs, T.; Bechmann, F.; Berumen, S.; Kruth, J.-P.: Feedback control of Layerwise Laser Melting using optical sensors. In: Physics Procedia, 5, S. 505–514. (2010).
- [CC+12] Craeghs, T.; Clijsters, S.; Kruth, J.-P.; Bechmann, F.; Ebert, M.-C.: Detection of Process Failures in Layerwise Laser Melting with Optical Process Monitoring. In: Physics Procedia, 39, S. 753–759. (2012).
- [CGB69] Chen, F. C.; Griskey, R. G.; Beyer, G. H.: Thermally induced solid state polycondensation of nylon 66, nylon 6-10 and polyethylene terephthalate. In: AIChE Journal. 5, 15, S. 680–685. (1969).
- [CGF84] Carella, J. M.; Graessley, W. W.; Fetters, L. J.: Effects of chain microstructure on the viscoelastic properties of linear polymer melts: polybutadienes and hydrogenated polybutadienes. In: Macromolecules. 12, 17, S. 2775–2786. (1984).
- [CKC97] Carreau, P. J.; Kee, D. de; Chhabra, R. P.: Rheology of polymeric systems: Principles and applications. Munich [u.a.], Carl Hanser Verlag und Hanser/Gardner Publications. (1997).
- [CM58] Cox, W. P.; Merz, E. H.: Correlation of dynamic and steady flow viscosities. In: Journal of Polymer Science. 118, 28, S. 619–622. (1958).
- [Co97] Cowie, John M. G.: Chemie und Physik der synthetischen Polymeren: Ein Lehrbuch. Braunschweig [u.a.], Vieweg Verlag. (1997).
- [DDR11] Drummer, D.; Drexler, M.; Rietzel, D.: Grundlegende Betrachtung zur Modellierung transienter thermischer Vorgänge beim selektiven Lasersintern von Thermoplasten. In: RTejournal - Forum für Rapid Technologie. 1, 8. (2011).
- [DE86] Doi, M.; Edwards, S. F.: The theory of polymer dynamics. Oxford, Clarendon Verlag. (1986).
- [DK+10] Drummer, D.; Kühnlei, F.; Rietzel, D.; Hülde, G.: Untersuchung der Materialalterung bei pulverbasierten Schichtbauverfahren. In: RTejournal - Forum für Rapid Technologie. 1, 7. (2010).
- [Do51] Doolittle, A. K.: Studies in Newtonian Flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. In: Journal of Applied Physics. 12, 22, S. 1471. (1951).
- [DW99] Dealy, J. M.; Wissbrun, K. F.: Melt rheology and its role in plastics processing: Theory and applications. Dordrecht [u.a.], Kluwer Academic Publishers. (1999).

- [DY09] Dotchev, K.; Yusoff, W.: Recycling of polyamide 12 based powders in the laser sintering process. In: Rapid Prototyping Journal. 3, 15, S. 192–203. (2009).
- [EP07] Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S.: Beständigkeit von Kunststoffen. München, Carl Hanser Verlag. (2007).
- [ERT03] Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel, P.: Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen. 2., völlig überarb. Aufl. München, Carl Hanser Verlag. (2003).
- [Fr45] Frenkel, J.: Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. In: Journal of Physics. 5, 9, S. 385–391. (1945).
- [FT71] Fesko, D. G.; Tschoegl, N. W.: Time-temperature superposition in thermorheologically complex materials. In: Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. 1, 35, S. 51–69. (1971).
- [GD+02] Gornet, T. J.; Davis, K. R.; Starr, T. L.; Mulloy, K. M.: Characterization of selective laser sintering materials to determine process stability. Proceedings of the 13th International Solid freeform fabrication symposium, SFF, Austin, Texas. (2002).
- [Ge13] Gebhardt, A.: Generative Fertigungsverfahren: Additive manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion. 4., neu bearb. und erw. Auflage. München, Carl Hanser Verlag. (2013).
- [GL66] Griskey, R. G.; Lee, B. I.: Thermally induced solid-state polymerization in nylon 66. In: Journal of Applied Polymer Science. 1, 10, S. 105–111. (1966).
- [GL77] Giesekus, H.; Langer, G.: Die Bestimmung der wahren Fließkurven nicht-newtonscher Flüssigkeiten und plastischer Stoffe mit der Methode der repräsentativen Viskosität. In: Rheologica Acta, 16, S. 1–22. (1977).
- [GP98] Gorp van, M.; Palmen, J.: Time-Temperatur Superposition for polymeric blends. In: Rheology Bulletin The Society of Rheology Newsletter, 67, S. 5–8. (1998).
- [GRS10] Gibson, I.; Rosen, D. W.; Stucker, B.: Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing. New York [u.a.], Springer Science +Business Media. (2010).
- [Gu68] Gundermann, K.-D.: Chemilumineszenz organischer Verbindungen: Ergebnisse und Probleme. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag. (1968).
- [Hä94] Häußler, J.: Eine Qualitätssicherungsstrategie für die Kunststoffverarbeitung auf der Basis künstlicher neuronaler Netzwerke. Universität-GH Essen, Dissertation. (1994).
- [HH+12] Hausotte, T.; Hartmann, W.; Timmermann, M.; Galovskyi, B.: Zukunft individuell gestalten: Optische Messsysteme zur In-Line-Prüfung im additiven Fertigungsprozess. Industriekolloquium des

- Sonderforschungsbereichs 814 - Additive Fertigung, Erlangen. (2012).
- [HH+13a] Haworth, B.; Hitt, D. J.; Hopkinson, N.; Vasquez, M.: Laser sintering process for polymers: influence of molecular weight and definition of a stable sintering region. Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS29, 15.-19. Juli, Nürnberg, Deutschland. (2013).
- [HH+13b] Haworth, B.; Hopkinson, N.; Hitt, D.; Zhong, X.: Shear viscosity measurements on Polyamide-12 polymers for laser sintering. In: Rapid Prototyping Journal. 1, 19, S. 28–36. (2013).
- [HI+11] Herwaarden, Van, Sander; Iervolino, E.; van Herwaarden, F.; Wijffels, T.; Leenaers, A.; Mathot, V.: Design, performance and analysis of thermal lag of the UFS1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the Mettler-Toledo Flash DSC 1. In: Thermochimica Acta. 1-2, 522, S. 46–52. (2011).
- [HMK01] Herrera, M.; Matuschek, G.; Kettrup, A.: Main products and kinetics of the thermal degradation of polyamides. In: Chemosphere. 5-7, 42, S. 601–607. (2001).
- [Ho65] Holzmüller W.: Die Deutung von Fließerscheinungen durch molekulare Platzwechsel. In: Kolloid-Zeitschrift. 1, 203, S. 7–19. (1965).
- [HW13] Heinzler, F. A.; Wortberg, J.: Inline quality prognosis of material induced process disturbances. Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS-29, 15.-19. Juli, Nürnberg, Deutschland. (2013).
- [IH+11] Iervolino, E.; Herwaarden, van, A. W.; van Herwaarden, F. G.; van de Kerkhof, E.; van Grinsven, P.; Leenaers, A.; Mathot, V.; Sarro, P. M.: Temperature calibration and electrical characterization of the differential scanning calorimeter chip UFS1 for the Mettler-Toledo Flash DSC 1. In: Thermochimica Acta. 1-2, 522, S. 53–59. (2011).
- [II74] Illers, K.-H.: Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC). In: European Polymer Journal. 10, 10, S. 911–916. (1974).
- [Ka10] Kaddar, W.: Die generative Fertigung mittels Laser-Sintern: Scanstrategien, Einflüsse verschiedener Prozessparameter auf die mechanischen und optischen Eigenschaften beim LS von Thermoplasten und deren Nachbearbeitungsmöglichkeiten. Universität Duisburg-Essen, Dissertation. (2010).
- [KB55] Kingery, W. D.; Berg, M.: Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion. In: Journal of Applied Physics. 10, 26, S. 1205–1212. (1955).
- [KD+12] Kühnlein, F.; Drummer, D.; Wudy, K.; Drexler, M.: Zukunft individuell gestalten: Alterungsmechanismen von Kunststoffpulvern bei der Verarbeitung und deren Einfluss auf prozessrelevante Materialeigenschaften, Industriekolloquium des

- Sonderforschungsbereichs 814 - Additive Fertigung, Erlangen. (2012).
- [Ke10] Keßner, U. M.: Thermorheology as a method to investigate the branching structures of polyethylenes. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation. (2010).
- [Ke99] Keller, B.: Rapid prototyping: Grundlagen zum selektiven Lasersintern von Polymerpulver. Universität Stuttgart, Dissertation. (1999).
- [KL+07] Kruth, J.-P.; Levy, G.; Klocke, F.; Childs, T.: Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing. In: CIRP Annals - Manufacturing Technology. 2, 56, S. 730–759. (2007).
- [KI09] Kleppmann, W.: Taschenbuch Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren. 6., überarb. Aufl. München [u.a.], Carl Hanser Verlag. (2009).
- [KM+11] Kolesov, I.; Mileva, D.; Androsch, R.; Schick, C.: Structure formation of polyamide 6 from the glassy state by fast scanning chip calorimetry. In: Polymer. 22, 52, S. 5156–5165. (2011).
- [KMN14] Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.: Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen. Berlin, Heidelberg, Springer Spektrum. (2014).
- [Ku49] Kuczynski, G. C.: Study of the Sintering of Glass. In: Journal of Applied Physics. 12, 20, S. 1160–1163. (1949).
- [La79] Laun, H. M.: Das viskoelastische Verhalten von Polyamid-6-Schmelzen. In: Rheologica Acta. 4, 18, S. 478–491. (1979).
- [LCC92] Levchik, S. V.; Costa, L.; Camino, G.: Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12. In: Polymer Degradation and Stability. 1, 36, S. 31–41. (1992).
- [LGN10] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E.: Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker ; [mit CD-ROM]. 4., überarb. und erw. Aufl. Basel [u.a.], Birkhäuser Verlag. (2010).
- [Li06] Lindemann, U.: Individualisierte Produkte: Komplexität beherrschen in Entwicklung und Produktion. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag. (2006).
- [Lo64] Lontz, J. F.: Fundamental Phenomena in the Material Sciences: Volume 1: Sintering and Plastic Deformation. New York, Springer Science +Business Media. (1964).
- [LWL99] Levchik, S. V.; Weil, E. D.; Lewin, M.: Review: Thermal decomposition of aliphatic nylons. In: Polymer International. 7, 48, S. 532–557. (1999).

- [Ma07] Matyjaszewski, K.: Macromolecular engineering: Precise synthesis, materials properties, applications. Weinheim, Wiley-VCH Publishers. (2007).
- [Ma94] Macosko, C. W.: Rheology: Principles, measurements, and applications. New York [u.a.], Wiley-VCH Publishers. (1994).
- [Me00] Mezger, T.: Das Rheologie-Handbuch. Hannover, Vincentz Network Verlag. (2000).
- [Me11a] Mezger, T.: The rheology handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers. 3., rev. ed. Hannover, Vincentz Network Publishers. (2011).
- [Me11b] Menges, G.: Menges Werkstoffkunde Kunststoffe. 6. Aufl. München, Carl Hanser Verlag. (2011).
- [MP+11] Mathot, V.; Pyda, M.; Pijpers, T.; Vanden Poel, G.; van de Kerkhof, Ernst; van Herwaarden, S.; van Herwaarden, F.; Leenaers, A.: The Flash DSC 1, a power compensation twin-type, chip-based fast scanning calorimeter (FSC): First findings on polymers. In: *Thermochimica Acta*. 1-2, 522, S. 36–45. (2011).
- [MP94] Mazur, S.; Plazek, D. J.: Viscoelastic effects in the coalescence of polymer particles. In: *Progress in Organic Coatings*. 1-4, 24, S. 225–236. (1994).
- [Mü11] Münstedt, H.: Rheological properties and molecular structure of polymer melts. In: *Soft Matter*. 6, 7, S. 2273. (2011).
- [MV66] Malkin, A. Y.; Vinogradov, G. V.: Universality of the temperature-independent viscosity characteristic of polymer melts and some of its consequences. In: *Journal of Applied Polymer Science*. 5, 10, S. 767–771. (1966).
- [Ne93] Nelson, J. C.: Selective Laser Sintering: A Definition of the Process and an Empirical Sintering Model. University of Texas in Austin, PhD Thesis. (1993).
- [Nö97] Nöken, S.: Technologie des selektiven Lasersinterns von Thermoplasten. RWTH Aachen, Dissertation. Als Ms. gedr. (1997).
- [PDY08] Pham, D. T.; Dotchev, K. D.; Yusoff, W A Y: Deterioration of polyamide powder properties in the laser sintering process. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*. 11, 222, S. 2163–2176. (2008).
- [PGL95] Pahl, M. H.; Gleißle, W.; Laun, H. M.: Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere. 4., überarb. Aufl. Düsseldorf, VDI-Verlag. (1995).
- [PV09] Papaspyrides, C. D.; Vouyiouka, S.: Solid state polymerization. Hoboken, NJ, Wiley Verlag. (2009).

- [RCK12] Ray, S.; Cooney, R. P.; Kutz, M.: Handbook of environmental degradation of materials. 2nd ed. Waltham, MA, William Andrew Publishers. (2012).
- [Re82] Reichstein, H. E.: Beschreibung und Entwicklung von Polymersinterverfahren. RWTH Aachen, Dissertation. (1982).
- [Ri11] Rietzel, D.: Werkstoffverhalten und Prozessanalyse beim Laser-Sintern von Thermoplasten. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation. (2011).
- [RK12] Rulkens, R.; Koning, C.: Chemistry and Technology of Polyamides. In: Polymer Science: A Comprehensive Reference, 5, S. 431–467. (2012).
- [RM06] Ristic, M.; Milosevic, S.: Frenkel's theory of sintering. In: Science of Sintering. 1, 38, S. 7–11. (2006).
- [RN81] Rosenzweig, N.; Narkis, M.: Sintering rheology of amorphous polymers. In: Polymer Engineering and Science. 17, 21, S. 1167–1170. (1981).
- [Sa05] Sauer, A.: Optimierung der Bauteileigenschaften beim Selektiven Lasersintern von Thermoplasten. Universität Duisburg-Essen, Dissertation. (2005).
- [Sc06a] Schawe, J.: Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven. Teil 2: Beispiele. UserCom 24, S.11-15. [http://de.mt.com/de/de/home/supportive\\_content/matchar\\_apps/MatChar\\_UC242.html](http://de.mt.com/de/de/home/supportive_content/matchar_apps/MatChar_UC242.html).
- [Sc06b] Schawe, J.: Auswertung und Interpretation von Peaktemperaturen bei DSC-Kurven. Teil 1: Grundlagen. UserCom 23, S.6-9. [http://de.mt.com/de/de/home/supportive\\_content/usercom/TA\\_UserCom23.html](http://de.mt.com/de/de/home/supportive_content/usercom/TA_UserCom23.html).
- [Sc07] Schawe, J. E.: An analysis of the meta stable structure of poly(ethylene terephthalate) by conventional DSC. In: Thermochemica Acta. 1-2, 461, S. 145–152. (2007).
- [Sc09a] Schiffers, R.: Verbesserung der Prozessfähigkeit beim Spritzgießen durch Nutzung von Prozessdaten und eine neuartige Schneckenhubführung. Universität Duisburg-Essen, Dissertation. (2009).
- [Sc09b] Schulze, D.: Pulver und Schüttgüter: Fließigenschaften und Handhabung. 2., bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag. (2009).
- [Sc90] Schwarzl, F. R.: Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren. Berlin [u.a.], Springer Verlag. (1990).
- [Se04] Seul, T.: Ansätze zur Werkstoffoptimierung beim Lasersintern durch Charakterisierung und Modifizierung grenzflächenenergetischer Phänomene. RWTH Aachen, Dissertation. (2004).

- [SF+08] Schmachtenberg, E.; Feulner, R.; Rietzel, D.; Wendel, B.: Wechselwirkungen Kunststoff - Laserprozess. In: Zeitschrift Kunststofftechnik / Journal of Plastics Technology 4. 3, S. 1–20. (2008).
- [SF90] Schulz, J. M.; Fakirov, S.: Solid state behavior of linear polyesters and polyamides. Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall Publishers. (1990).
- [Sp91] Spenhoff, E.: Prozesssicherheit durch statistische Versuchsplanung in Forschung, Entwicklung und Produktion: Grundlagen und Fallbeispiele der klassischen Versuchsplanung. München, Gfmt Verlag. (1991).
- [St09] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik. 1. Partikeltechnologie. 3., vollst. neu bearb. Aufl. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag. (2009).
- [Su91] Sun, M. M.: Physical Modelling of the Selective Laser Sintering Process. University of Texas in Austin, PhD-Thesis. (1991).
- [Ta08] Talebi, S.: Disentangled Polyethylene with sharp molar mass distribution; Implications for Sintering. Technische Universität Eindhoven, Dissertation. (2008).
- [Va96] Vaculik, R.: Regelung der Formteilqualität beim Spritzgießen auf der Basis statistischer Prozeßmodelle. RWTH Aachen, Dissertation. (1996).
- [VP+05] Vouyiouka, S. N.; Papaspyrides, C. D.; Weber, J.; Marks, D.: Polyamide solid state polymerization: Evaluation of pertinent kinetic models. In: Journal of Applied Polymer Science. 2, 97, S. 671–681. (2005).
- [Wa00] Walter, A.: Methoden des prozessnahen Qualitätsmanagements in der Kunststoffverarbeitung. Universität-GH Essen, Dissertation. (2000).
- [WC01] Wood-Adams, P.; Costeux, S.: Thermorheological Behavior of Polyethylene: Effects of Microstructure and Long Chain Branching. In: Macromolecules. 18, 34, S. 6281–6290. (2001).
- [WKL13] Witt, W.; Köhler, U.; List, J.: Hochgeschwindigkeits-Bildanalyse zur Charakterisierung von Partikelgröße und -form. In: Symposium Produktgestaltung in der Partikeltechnologie. 6, S. 213–239. (2013).
- [Wo96] Wortberg, J.: Qualitätssicherung in der Kunststoffverarbeitung. München, Wien, Carl Hanser Verlag. (1996).
- [WW12] Wegner, A.; Witt, G.: Correlation between melt's temperature during laser exposure and part properties in Laser Sintering. Proceedings of the 4th International Conference on Additive Technologies, ICAT, 19.-21. September, Maribor, Slowenien. (2012).

- [WW13] Wegner, A.; Witt, G.: Ursachen für eine mangelnde Reproduzierbarkeit beim Laser-Sintern von Kunststoffbauteilen. In: RTejournal - Forum für Rapid Technologie. 1, 10. (2013).
- [ZH+06] Zarringhalam, H.; Hopkinson, N.; Kamperman, N. F.; de Vlieger, J. J.: Effects of processing on microstructure and properties of SLS Nylon 12. In: Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing. A 435-436, S. 172–180. (2006).
- [ZR14] Zacher, S.; Reuter, M.: Regelungstechnik für Ingenieure: Analyse, Simulation und Entwurf von Regelkreisen. 14., korrig. Aufl. 2014. Wiesbaden, Springer Fachmedien Verlag. (2014).

## Eigene Veröffentlichungen

- [HM+14] Heinzler, F. A.; Mielicki, C.; Siepmann, J.; Wortberg, J.: Modelling of moisture effects on the rheological behavior of polymers and influences on the injection molding process. Society of Plastics Engineering Annual Technical Conference, SPE Antec, 28.-30. April, Las Vegas, Nevada, USA. (2014).
- [MD+11] Mielicki, C.; Dörner, J.; Lenzen, M.; Wortberg, J.: Eigenschaften von spritzgegossenen Bipolarplatten und deren verfahrenstechnische Optimierung. 22. Fachtagung Technomer, Chemnitz. (2011).
- [MGW12] Mielicki, C.; Gronhoff, B.; Wortberg, J.: Time and temperature dependent rheological model for Polyamide 12. Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS-28, 11.-15. Dezember, Pattaya, Thailand. (2012).
- [MGW13a] Mielicki, C.; Gronhoff, B.; Wortberg, J.: Rheological changes of Polyamide 12 under oscillatory shear. Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS-29, 15.-19. Juli, Nürnberg, Deutschland. (2013).
- [MGW13b] Mielicki, C.; Gronhoff, B.; Wortberg, J.: Effects of Laser Sintering processing time and temperature on changes in Polyamide 12 powder particle size, shape and distribution. Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS-29, 15.-19. Juli, Nürnberg, Deutschland. (2013).
- [MW11] Mielicki, C.; Wortberg, J.: Mehrkomponenten-Bipolarplatten in PEM Brennstoffzellen. 13. Osnabrücker Fachtagung: Fortschritte in der Kunststofftechnik -Theorie und Praxis. (2011).
- [MW12a] Mielicki, C.; Wortberg, J.: Temperatur- und zeitabhängige rheologische Eigenschaften eines PA12: Grundlagen zur Qualitätssicherung bei RP. Posterbeitrag auf der Rapid.Tech, Erfurt. (2012).
- [MW12b] Mielicki, C.; Wortberg, J.: Design optimization of a joint in a multi-component bipolar plate using injection moulding simulation.



- Proceedings of the Polymer Processing Society, PPS-28, 11.-15. Dezember, Pattaya, Thailand. (2012).
- [WM+13] Wegner, A.; Mielicki, C.; Grimm, T.; Gronhoff, B.; Witt, G.; Wortberg, J.: Determination of Robust Material Qualities and Processing Conditions for Laser Sintering of Polyamide 12. In: Polymer Engineering and Science. (2013).
- [WW+12a] Wortberg, J.; Witt, G.; Mielicki, C.; Wegner, A.; Gronhoff, B.: Prediction of PA12 melt viscosity in Laser Sintering by a Time and Temperature dependent rheological model. In: RTejournal - Forum für Rapid Technologie. 1, 9. (2012).

## **Betreute Bachelor- und Masterarbeiten**

- [Mo13] Moesgen, L.: Kohlefaser-Emission beim Versagen von verstärkten Kunststoffen. Universität Duisburg-Essen, Bachelorarbeit. (2013).
- [Pa11] Pampus, R.: Untersuchung von Kontaktgeometrien für das Verbundspritzgießen von Mehrkomponenten-Bipolarplatten für PEM-Brennstoffzellen. Universität Duisburg-Essen, Masterarbeit. (2011).
- [Sc13a] Schröder, M.: Konstruktive Auslegung und numerische Validierung eines Mehrkomponenten-Spritzgießwerkzeugs. Universität Duisburg-Essen, Bachelorarbeit. (2013).
- [Sc13b] Schnettler, C. P.: Rheologische Eigenschaften von PA12 Schmelzen auf Basis von Kunststoffpulver-Mischungen. Universität Duisburg-Essen, Bachelorarbeit. (2013).



# **Lebenslauf**

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.